

На правах рукописи



Мазуренко Владимир Владимирович

**ВЛИЯНИЕ ГИБРИДИЗАЦИИ АТОМНЫХ  
СОСТОЯНИЙ, ЭЛЕКТРОННЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ И  
СПИН-ОРБИТАЛЬНОЙ СВЯЗИ НА МАГНИТНЫЕ  
СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ  
МЕТАЛЛОВ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Екатеринбург – 2014

Работа выполнена на кафедре теоретической физики и прикладной математики ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

**Официальные оппоненты:**

Медведева Надежда Ивановна, доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии;

Горностырев Юрий Николаевич, доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт физики металлов УрО РАН, главный научный сотрудник лаборатории теоретической физики;

Прудников Владимир Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», заведующий кафедрой теоретической физики.

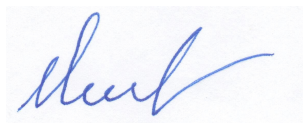
**Ведущая организация** – ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет).

Защита состоится « 26 » сентября 2014 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: Мира 19, Екатеринбург, 620002.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>

Автореферат разослан       »       2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Г.И. Пилипенко

## Общая характеристика работы

Мы живем в такое время, когда гонка за новыми технологиями в электронике, энергетике и наноиндустрии приводит к постоянному усложнению применяемых материалов и устройств. Усложняется как геометрия, так и химический состав синтезируемых систем. В этой ситуации является естественным, что объяснение наблюдаемых в экспериментах электронных, магнитных и транспортных свойств материалов требует создания новых или модернизации старых физических концепций и подходов. В большинстве случаев реалистичное компьютерное моделирование актуальных материалов и устройств возможно осуществлять лишь ценой усложнения существующих численных схем и алгоритмов, а также использования все больших ресурсов суперкомпьютеров. Описанная выше картина полностью соответствует тому, что происходит сейчас в области компьютерного моделирования магнитных свойств современных сильнокоррелированных материалов.

До 90-х годов прошлого века магнитные свойства подавляющего большинства материалов могли быть успешно описаны при помощи двух базовых моделей:

- **Модель Гейзенберга** [1], применяемая для описания магнитных свойств систем с локализованными магнитными моментами. В общем виде эта модель может быть записана как

$$H = \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j, \quad (1)$$

где  $J_{ij}$  - это параметр изотропного обменного взаимодействия и  $\mathbf{S}_i$  обозначает спин, который ассоциируется с магнитным моментом иона переходного металла.

- **Модель Стонера** [2] в основном используется для моделирования магнитных систем с коллективизированными электронами (зонный магнетизм)

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} (\epsilon_{\mathbf{k}} + I \langle N_{-\sigma} \rangle) d_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} d_{\mathbf{k}\sigma}, \quad (2)$$

где  $I$  - это параметр Стонера, который определяет спиновую раздвижку энергетических зон  $\epsilon_{\mathbf{k}}$ ,  $\langle N_{-\sigma} \rangle$  - среднее число электронов и  $d_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$  ( $d_{\mathbf{k}\sigma}$ ) - оператор рождения (уничтожения) электронов.

В соответствии с указанными подходами магнитные возбуждения в системах переходных металлов также могут быть классифицированы на гейзенберговские, связанные с поворотом локализованного магнитного момента и стонеровские, характеризующиеся переходами электронов между зонами с разным спином и, как следствие, уменьшением величины магнитных

моментов. Полная информация об обоих типах возбуждений содержится в корреляционных функциях  $\langle S_i^+(t)S_j^- \rangle$  или  $\langle S^+(\mathbf{q}, t)S^-(-\mathbf{q}) \rangle$ , где  $t$  обозначает время и  $\mathbf{q}$  - волновой вектор. Точное или приближенное вычисление этих корреляторов представляет важную часть исследований магнитных свойств современных материалов.

Совершенствование существующих и создание новых экспериментальных методик, а также синтезирование и измерение принципиально новых классов материалов значительно расширили наши представления о магнетизме и привели к необходимости развития принципиально новых теоретических и численных методов. Дадим несколько ярких примеров магнитных явлений и эффектов, объяснение которых потребовало развития новых физических методов и концепций

- Общепринятая классификация магнитных материалов на *антиферромагнетики* и *ферромагнетики*, существовавшая до 90-х годов, претерпела большие изменения в связи с синтезированием большого числа низкоразмерных квантовых магнетиков [3, 4]. В этих материалах может не происходить перехода в магнитоупорядоченную фазу вплоть до очень низких температур, что является следствием низкой размерности и/или фрустрации. Однако при этом система может характеризоваться значительными магнитными взаимодействиями, сравнимыми по величине с взаимодействиями в высокосимметричных кристаллах.
- Экспериментальное обнаружение геликоидаальных магнитных структур в соединениях переходных металлов [5] обозначило основную проблему для теоретических исследований: Каким образом локальные магнитные взаимодействия приводят к формированию длиннопериодичных спиральных структур?
- Манипулирование и контроль в реальном времени за состоянием спина отдельного атома стали возможны благодаря развитию экспериментальных методов сканирующей туннельной микроскопии [6, 7]. Дальнейшее совершенствование этих экспериментальных техник требует теоретической поддержки, которая заключается в учете многоорбитальной природы адсорбата, моделировании квантовых флуктуаций между состояниями атома и окружающей средой, а также реалистичном рассмотрении в рамках численного эксперимента физических свойств щупа туннельного микроскопа.

Таким образом, в настоящее время на первый план при моделировании актуальных материалов выходит описание магнитных возбуждений сложной природы и решение проблемы количественно точного учета гибридационных, спин-орбитальных, флуктуационных и корреляционных эффектов. Кроме того, необходимо осуществлять выход за рамки стандартных

моделей магнетизма (Стонера и Гейзенберга) при описании магнитных свойств современных материалов.

**Цели и задачи исследования.** Диссертация посвящена решению ряда методических и практических задач, связанных с учетом спин-орбитальной связи, гибридизации атомных состояний и динамических электронных корреляций при моделировании магнитных свойств современных материалов на основе переходных металлов. Для этого разрабатываются первопринципные численные подходы, позволяющие определить параметры магнитной модели, и выполняется исследование электронных и магнитных свойств следующих классов сильнокоррелированных систем: антиферромагнетики со слабым ферромагнетизмом, низкоразмерные квантовые системы, коррелированные зонные изоляторы, коррелированные металлы и поверхностные наносистемы.

На защиту выносятся следующие **основные положения**:

- разработан и реализован в компьютерных кодах первопринципный метод расчета анизотропных обменных взаимодействий между магнитными моментами в соединениях переходных металлов. В отличие от предыдущих модельных подходов метод позволяет учитывать особенности электронной структуры, магнитного упорядочения, а также независимо рассчитывать индивидуальные и суммарные магнитные взаимодействия. На этой основе предложен первопринципный подход для описания явления слабого ферромагнетизма в антиферромагнетиках;

- предложена микроскопическая теория для вычисления магнитных взаимодействий с учетом сильной гибридизации между состояниями металла и лигандов. В рамках подхода установлена количественная связь между составом функции Ванье, описывающей магнитный момент, и обменными взаимодействиями в системе;

- разработана методика учета динамических кулоновских корреляций при расчете параметров обменных взаимодействий между магнитными моментами в сильнокоррелированных металлах;

- на основе первопринципных расчетов определена картина магнитных взаимодействий и дана количественная оценка характеристикам явления слабого ферромагнетизма в антиферромагнетиках  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными;

- в результате анализа изотропных и анизотропных обменных взаимодействий в низкоразмерных квантовых магнетиках  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  показана определяющая роль перекрытия магнитных орбиталей на атомах кислорода в формировании магнитных взаимодействий;

– воспроизведены основные экспериментальные зависимости для силицида железа в рамках модели коррелированного зонного изолятора. С использованием комбинации теории динамического среднего поля и магнитной модели Стонера предложено микроскопическое объяснение редукции магнитного момента в серии твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ ;

– построена и решена многоорбитальная квантовая модель для описания электронных, магнитных и транспортных свойств наносистемы, состоящей из атома кобальта, адсорбированного на платиновую поверхность. Модель позволяет воспроизводить различные типы магнитных состояний между щупом туннельного микроскопа и примесью, учитывает динамические кулоновские корреляции и температурные эффекты. Рассчитанные спектры проводимости демонстрируют значительную орбитальную поляризацию и находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

**Актуальность** диссертационного исследования обеспечивается следующими факторами. Во-первых, разработан ряд численных методов для моделирования магнитных и транспортных свойств сильнокоррелированных материалов с учетом спин-орбитальных и гибридизационных эффектов. Все предложенные методы реализованы в комплексах программ, в том числе с использованием параллельных алгоритмов. В качестве объектов исследования выбраны актуальные материалы, демонстрирующие необычные виды магнитных возбуждений и находящиеся в фокусе теоретических и экспериментальных исследований. Полученные результаты стимулируют постановку и проведение новых экспериментов по проверке магнитных моделей, предложенных для описания низкоразмерных квантовых магнетиков, и по обнаружению предсказанных теоретически особенностей спектров проводимости поверхностных наносистем.

**Степень разработанности темы исследования.** Методическая часть исследования основана на разработке трех новых численных подходов, позволяющих проводить реалистичное моделирование магнитных возбуждений в сильнокоррелированных системах. Первый метод основан на учете по теории возмущений эффектов спин-орбитального взаимодействия при вычислении параметров магнитной модели в рамках теоремы локальных сил. Полученные выражения для вариации электронного гамильтониана позволяют определить магнитный вращающий момент на узле, взаимодействие Дзялошинского-Мории и элементы тензора симметричного анизотропного обмена. На основе полученной вариации электронного гамильтониана предлагается компактное выражение для описания явления слабого ферромагнетизма в антиферромагнетиках. Во втором подходе разработана микроскопическая теория для учета эффектов гибридизации металл-лиганд при построении магнитной модели. В качестве основного результата получено выражение для изотропного обменного взаимодействия. За-

вершает методическую часть описание численного подхода, позволяющего учесть влияние динамических кулоновских корреляций при расчете параметров магнитной модели. Таким образом, предлагаемые методы расчета магнитных взаимодействий позволяют более точно учесть особенности химической связи и электронной структуры при описании магнитных свойств конкретной физической системы.

В практической части диссертации рассматриваются несколько классов актуальных материалов, магнитные свойства которых не могут быть полностью описаны либо в модели Гейзенберга, либо в рамках модели Стонера. Магнитные состояния рассматриваемых систем также не укладываются в классификацию антиферромагнетик/ферромагнетик, что потребовало разработки новых магнитных моделей для их описания.

Первым примером актуального класса материалов с необычными магнитными свойствами являются антиферромагнетики, в которых малые эффекты спин-орбитального взаимодействия приводят к формированию неколлинеарного состояния со слабым ферромагнитным моментом. Корректное описание магнетизма в этом случае требует введения в магнитную модель новых анизотропных членов. В диссертации представлены результаты исследования двух антиферромагнетиков со слабым ферромагнетизмом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ .

Следующими объектами исследования стали низкоразмерные квантовые магнетики  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  и  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , которые являются физическими реализациями спиновых моделей: квазидвумерной решетки ортогональных димеров и квазиодномерной цепочки спинов. Среди оксидов переходных металлов система  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  занимает особое место, поскольку демонстрирует плато намагниченности в определенных диапазонах магнитных полей. Эти интересные свойства реализуются за счет малых междимерных взаимодействий, поэтому их точное определение требует применения специальных вычислительных методов. В свою очередь квазиодномерный магнетик  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  характеризуется состоянием спиновой спирали, теоретическое описание которого требует корректного учета химической связи между состояниями меди и кислорода.

Силициды марганца, железа и кобальта представляют собой принципиально отличный класс систем с коллективизированными электронами, для описания магнитных свойств которых могла бы использоваться модель Стонера. По первым признакам справедливость этой модели может быть подтверждена экспериментами по рассеянию нейтронов, результаты которых свидетельствуют о малых магнитных моментах для соединения  $\text{MnSi}$  и твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ . Сложность их изучения заключается в том, что одни и те же электронные состояния отвечают за формирование магнитных и транспортных свойств. Детальный микроскопический анализ свидетельствует о наличии сильных динамических кулоновских

корреляций в этих материалах, что подтверждается результатами фотоэмиссионных экспериментов с угловым разрешением. Их корректный учет в рамках модели коррелированного зонного изолятора позволил воспроизвести и дать микроскопическое объяснение основным экспериментальным данным по  $\text{FeSi}$  и  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ .

Еще одним примером систем, в которых могут реализоваться необычные виды магнитных возбуждений, являются сильнокоррелированные наносистемы, состоящие из примеси переходного металла, размещенной на металлической поверхности. Здесь объектом, привлекающим особое внимание учёных, является наносистема  $\text{Co/Pt}(111)$ . На момент проведения исследования результаты экспериментов давали противоречивые данные о магнитных свойствах, которые варьировались от сценария гигантской магнитной анизотропии до ультрабыстрых возбуждений с переворотом спина, приводящих к парамагнитному состоянию. Проведенные расчеты показали, что вследствие особенностей атомной структуры в системе существует сильная орбитальная поляризация. Это приводит к тому, что часть орбиталей примеси демонстрирует локализованный гейзенберговский характер магнетизма, а другие могут быть описаны при помощи коллективизированной стонеровской модели магнетизма. Такая особенность системы усложняет теоретическое описание магнитных свойств, однако также имеет большие перспективы технологического применения. Например, результаты проведенного моделирования показывают потенциальную возможность контроля над отдельными  $3d$  состояниями атома кобальта в рамках экспериментов по сканирующей туннельной микроскопии.

**Новизна** представленных в диссертационной работе результатов и выводов заключается в следующем:

- предложен оригинальный первопринципный метод описания состояния слабого ферромагнетизма в антиферромагнетиках. Его применение к изучению соединений  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  позволило впервые определить полный набор взаимодействий Дзялошинского-Мории между магнитными моментами в этих системах с учетом химической связи и одноузельных кулоновских корреляций;
- разработан новый микроскопический подход для расчета изотропных обменных взаимодействий в случае сильного перекрытия орбиталей Ванье, описывающих магнитные моменты в системе, на атомах лигандов. Применение метода к изучению квазиодномерных и квазидвумерных оксидов меди позволило не только количественно точно воспроизвести картину магнитных возбуждений, наблюдаемую в экспериментах, но и дать микроскопическое объяснение процессам формирования наблюдаемых магнитных свойств;
- построение и решение модели коррелированного зонного изолятора для описания



экспериментальных зависимостей соединения FeSi является оригинальными. Впервые учет динамических кулоновских корреляций в рамках теории динамического среднего поля позволил корректно воспроизвести зависимость магнитного момента от концентрации в серии  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ ;

– впервые построена и решена многочастичная модель поверхностной наносистемы Co/Pt(111). Идея о возможности контроля над отдельными  $3d$  состояниями в рамках экспериментов по сканирующей туннельной микроскопии является оригинальной.

**Теоретическая и практическая значимость** работы заключается:

– в разработке и реализации в программных кодах первопринципных методов, позволяющих рассчитать параметры изотропных и анизотропных магнитных взаимодействий с учетом гибридизации атомных состояний, спин-орбитальной связи и динамических электронных корреляций;

– в построении и решении микроскопических электронных и магнитных моделей для актуальных классов соединений переходных металлов и принципиально новых искусственно конструируемых наносистем;

– в предсказании возможности контроля и манипулирования в экспериментах по сканирующей туннельной микроскопии отдельными  $3d$  состояниями атома переходного металла, адсорбированного на металлическую поверхность.

**Достоверность** полученных методических и расчетных результатов обеспечивается их внутренней непротиворечивостью, непротиворечивостью современным представлениям физики конденсированного состояния, согласием с результатами экспериментов и предыдущих теоретических работ.

**Апробация результатов.** Основные положения диссертации были представлены и докладывались автором:

– на семинарах и коллоквиумах Института Теоретической Физики университета г. Гамбург (Германия), Института Теоретической Физики Федерального Политехнического Института г. Цюриха (Швейцария), Института Теоретической Физики Лозаннского Университета (Швейцария);

– на конференциях: "Первая российско-китайская конференция по современным проблемам физики конденсированного состояния" (г. Пекин, 2013), "Международный симпозиум по магнетизму" (г. Москва, 2011), "Всероссийская научная конференция студентов-физиков" (Екатеринбург-2012, Волгоград-2010, Кемерово-2009, Уфа-2008, Новосибирск-2006), "Всероссийская молодёжная школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества" (г. Екатеринбург, 2009), "Международный семинар: Современные вычислительные

подходы к изучению растворов на основе железа"(г. Екатеринбург, 2009), "Международное совещание: Квантовый транспорт в наноструктурах" (г. Гамбург, Германия, 2008).

**Публикации.** Содержание, результаты и выводы диссертации отражены в публикациях [A1]-[A15].

**Личный вклад автора.** Автору диссертационной работы принадлежат выбор направления исследования, постановка задач и формулировка выводов. Личный вклад автора также заключается в получении большей части методических результатов и в проведении значительной части расчетов, анализе и интерпретации полученных данных и написании статей. В работах, опубликованных в соавторстве, автору принадлежат результаты, сформулированные в защищаемых положениях и выводах. Вклад соавторов публикаций, в которых отражены основные результаты работы, [A1] - [A15], заключается в следующем. Идея метода расчета анизотропных обменных взаимодействий была предложена автором совместно с Владимиром Ильичом Анисимовым. Основная часть зонных расчетов была проделана автором при участии Александра Николаевича Руденко, Сергея Львовича Скорнякова, Алексея Владимировича Лукоянова, Алексея Олеговича Шорикова и Марии Вячеславовны Валентюк. Моделирование физических свойств поверхностных наносистем было выполнено автором при участии Сергея Наильевича Исакова. В научных дискуссиях, сопровождающих процесс исследований, и в обсуждениях полученных результатов принимали участие Владимир Ильич Анисимов, Александр Иосифович Лихтенштейн, Михаил Иосифович Кацнельсон, Фредерик Мила. Более подробно вклад соавторов описывается в выводах к каждой главе.

**Методология и методы исследования.** Решение поставленных в диссертации задач описания магнитных свойств современных материалов потребовало разработки необходимой методической базы. Предлагаемые в диссертации численные методы и подходы позволяют строить более реалистичные модели для различных классов соединений переходных металлов, чем это было возможно ранее. Основной акцент в работе был сделан на учете спин-орбитальной связи, динамических кулоновских корреляций и гибридизации атомных состояний. Также в диссертационном исследовании для описания физических свойств материалов в основном состоянии (при нулевой температуре и в отсутствии магнитного поля) использовались стандартные численные методы теории функционала электронной плотности.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации 213 страниц, в том числе 52 рисунка и 15 таблиц. Список литературы включает 214 наименований.

## Содержание работы

Во *введении* изложена мотивация исследования и описаны этапы его выполнения; сформулированы цель работы и основные положения, выносимые на защиту; дана краткая характеристика основных разделов диссертации.

В *первой главе* "Обзор методов расчета электронных свойств и параметров магнитных взаимодействий" приведены основные аспекты используемых в работе численных методов.

*Вторая глава* "Разработка методов расчета параметров магнитных взаимодействий с учетом спин-орбитальной связи, гибридизации атомных состояний и электронных корреляций" посвящена изложению численных методов для расчета параметров магнитных взаимодействий в соединениях переходных металлов, которые были разработаны автором диссертации.

*Первый раздел* содержит описание метода расчета анизотропных обменных взаимодействий между магнитными моментами в соединениях переходных металлов. Предлагаемый подход основан на трех основных шагах: вариации спинового гамильтониана, вариации электронного гамильтониана и отображении результатов вариаций. В качестве возбуждения рассматривается поворот магнитного момента на малый угол относительно коллинеарного положения. Согласно теореме локальных сил [8], вариация полной энергии системы  $\delta E$ , возникающая вследствие малых магнитных возбуждений, может быть выражена через изменение одночастичных энергий для занятых состояний при фиксированном потенциале основного состояния:

$$\delta E = - \int_{-\infty}^{E_F} d\epsilon \delta \mathcal{N}(\epsilon), \quad (3)$$

где  $\mathcal{N}(\epsilon)$  обозначает интегральную плотность состояний системы и  $E_F$  - энергия Ферми. Используя аппарат функций Грина, можно переписать первую вариацию в следующем виде:

$$\delta E = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} d\epsilon \operatorname{Im} \operatorname{Tr} (\delta H \mathcal{G}). \quad (4)$$

Здесь  $\mathcal{G}$  представляет собой функцию Грина системы. В свою очередь, вариация гамильтониана по углу вращения  $\delta \phi$  определяется как  $\delta H = \frac{1}{2} i \delta \phi [H, \boldsymbol{\sigma}]$ , где  $\boldsymbol{\sigma}$  - матрицы Паули.

Поскольку целью методического исследования в диссертации является описание анизотропных обменных взаимодействий, то необходимо провести учет спин-орбитальной связи, энергия которой в случае соединений переходных металлов является малой величиной по сравнению с другими характерными энергиями, такими как энергия расщепления кристаллическим полем. В первом порядке теории возмущений по спин-орбитальной связи функция

Грина в базисе  $|ilm\sigma\rangle$  ( $i$  обозначает атом,  $l$  - орбитальное квантовое число,  $m$  - магнитное квантовое число,  $\sigma$  представляет собой спиновый индекс)<sup>1</sup> записывается как

$$\mathcal{G}_{ij} = G_{ij} + \sum_k G_{ik} H_k^{so} G_{kj}, \quad (5)$$

здесь  $j$  и  $k$  - это индексы атомов,  $H_k^{so} = \lambda_k \mathbf{L}_k \mathbf{S}_k$ ,  $\lambda_k$  - константа спин-орбитальной связи,  $G_{ij}$  обозначает функцию Грина, которая описывает систему в коллинеарной магнитной конфигурации без учета спин-орбитальной связи. Используя разложение функции Грина и определение вариации гамильтониана, получаем следующее компактное выражение для вариации полной энергии системы:

$$\delta E = \sum_i \mathbf{A}_i \delta \phi_i, \quad (6)$$

где компоненты магнитного вращающего момента определяются как

$$A_i^x = -\frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{E_F} d\epsilon \operatorname{Re} \sum_k (\Delta_i G_{ik}^{\downarrow} H_{k\downarrow\uparrow}^{so} G_{ki}^{\uparrow} - \Delta_i G_{ik}^{\uparrow} H_{k\uparrow\downarrow}^{so} G_{ki}^{\downarrow}) \quad (7)$$

и

$$A_i^y = -\frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{E_F} d\epsilon \operatorname{Im} \sum_k (\Delta_i G_{ik}^{\downarrow} H_{k\downarrow\uparrow}^{so} G_{ki}^{\uparrow} + \Delta_i G_{ik}^{\uparrow} H_{k\uparrow\downarrow}^{so} G_{ki}^{\downarrow}). \quad (8)$$

Здесь  $\Delta_i = H_{i\uparrow} - H_{i\downarrow}$  обозначает одноузельный спин-зависящий потенциал.

Поскольку мы рассматриваем ситуацию, когда все спины невозмущенной системы направлены вдоль оси  $z$ , то вращение вокруг этой оси не меняет энергию системы. Для того чтобы рассчитать  $A_i^z$  компоненту магнитного вращающего момента, необходимо изменить систему координат. Полученный вращающий момент может быть ассоциирован с суммарным взаимодействием Дзялошинского-Мории выделенного атома со своим окружением,  $\mathbf{A}_i = 2 \sum_j \mathbf{D}_{ji}$ .

Информацию об индивидуальных взаимодействиях Дзялошинского-Мории между определенными магнитными моментами можно получить, рассматривая вторую вариацию полной энергии системы по углам поворота. Например,  $z$ -компонента вектора Дзялошинского-Мории записывается в следующем виде:

$$D_{ij}^z = -\frac{1}{8\pi} \int_{-\infty}^{E_F} d\epsilon \operatorname{Re} (\Delta_i G_{ik}^{\downarrow} H_{k\downarrow\downarrow}^{so} G_{kj}^{\downarrow} \Delta_j G_{ji}^{\uparrow} - \Delta_i G_{ik}^{\uparrow} H_{k\uparrow\uparrow}^{so} G_{kj}^{\uparrow} \Delta_j G_{ji}^{\downarrow} + \Delta_i G_{ij}^{\downarrow} \Delta_j G_{jk}^{\uparrow} H_{k\uparrow\uparrow}^{so} G_{ki}^{\uparrow} - \Delta_i G_{ij}^{\uparrow} \Delta_j G_{jk}^{\downarrow} H_{k\downarrow\downarrow}^{so} G_{ki}^{\downarrow}). \quad (9)$$

---

<sup>1</sup> Для простоты в дальнейшем будут рассматриваться только индексы узлов и спина.

К преимуществам предлагаемого подхода можно отнести возможность независимого определения суммарных и индивидуальных магнитных взаимодействий, а также орбитальных вкладов в полный обменный интеграл.

Апробация разработанного метода проводилась на примере актуальной задачи физики конденсированного состояния - описания слабого ферромагнетизма в антиферромагнетиках. В таком состоянии магнитные моменты отклоняются от идеального антиферромагнитного порядка, и в системе формируется слабый магнитный момент, направление которого может контролироваться при помощи внешнего магнитного поля. Неколлинеарное состояние является результатом конкуренции анизотропных и изотропных обменных взаимодействий между магнитными моментами. Последний вид взаимодействия может быть учтен во второй вариации полной энергии по углам поворота [9]. В результате изменение полной энергии системы определяется как

$$\Delta E = \sum_i \mathbf{A}_i \delta \phi_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} |\delta \phi_i - \delta \phi_j|^2. \quad (10)$$

Поскольку мы имеем дело с антиферромагнетиком, то в системе можно выделить две подрешетки. Обозначим их, соответственно, 1 и 2. Для формирования состояния слабого ферромагнетизма необходимо выполнение условия  $\delta \phi_1 = -\delta \phi_2$ . Вариация полной энергии антиферромагнетика при малых возбуждениях может быть переписана как

$$\Delta E = \mathbf{A}_1 \delta \phi_1 + \mathbf{A}_2 \delta \phi_2 + \sum_{j>1} J_{1j} |\delta \phi_1 - \delta \phi_2|^2. \quad (11)$$

Значение угла поворота  $|\delta \phi_1|$ , при котором функция  $\Delta E$  имеет минимум, равно

$$|\delta \phi_1| = \frac{|\mathbf{A}_1|}{4 \sum_{j>1} J_{1j}}. \quad (12)$$

Таким образом, для описания состояния слабого ферромагнетизма в соединениях переходных металлов необходимо рассчитать суммарное анизотропное (магнитный вращающий момент) и суммарное изотропное обменные взаимодействия выделенного узла с окружением.

*Вторым методическим результатом диссертации стала разработка метода для учета гибридизации металл-лиганд при расчете изотропных обменных взаимодействий. Большое количество оксидов переходных металлов характеризуются сильной ковалентной связью между металлом и лигандами, что приводит к формированию дальнодействующих обменных взаимодействий и делокализации магнитного момента. Для учета гибридизации металл-лиганд при определении параметров магнитной модели Гейзенберга рассмотрим гамильтониан Хаббарда [10] в базисе функций Ванье:*

$$H = \sum_{ij,\sigma} t_{ij} d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl,\sigma\sigma'} U_{ijkl} d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma'}^+ d_{l\sigma'} d_{k\sigma}, \quad (13)$$

где  $t_{ij} = \int W_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 W_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$  - интеграл перескока электронов с узла на узел и  $U_{ijkl} = \int \frac{W_i^*(\mathbf{r}) W_k(\mathbf{r}) W_j^*(\mathbf{r}') W_l(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$  - элемент матрицы кулоновского взаимодействия.

Функции Ванье [11] дают компактное и точное локальное представление электронной структуры. Кроме того, они позволяют проводить микроскопический анализ химической связи и возбужденных состояний материала.

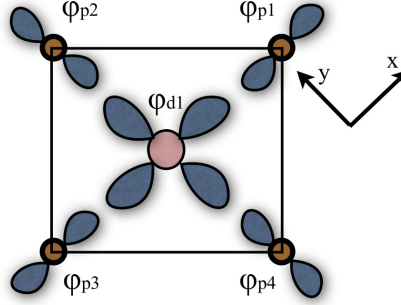


Рисунок 1 – Типичная локальная геометрия, реализующаяся в низкоразмерных магнетиках - оксидах меди. Состояния меди  $x^2 - y^2$  симметрии сильно гибридизуются с  $2p$ -состояниями лигандов (кислород, хлор, бром).

Рассмотрим случай низкоразмерной системы на основе ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , когда эффекты гибридизации максимальны (рисунок 1). Каждая функция Ванье является комбинацией атомных функций металла и ближайших лигандов:  $W_i = \alpha \phi_i + \sum_p \beta_p \phi_p$  и  $W_j = \alpha \phi_j + \sum_{p'} \beta_{p'} \phi_{p'}$ , где  $\alpha$  и  $\beta_p$  - коэффициенты разложения функции Ванье по атомным волновым функциям, для которых выполняется равенство  $\alpha^2 + \sum_p \beta_p^2 = 1$ .

Определив функции Ванье, проведем анализ кинетической части гамильтониана

$$t_{ij} = \int W_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 W_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{pp'} \beta_p \beta_{p'} \int \phi_p^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_{p'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (14)$$

Этот интеграл не обращается в ноль в случае, когда атомные функции  $\phi_p(\mathbf{r})$  и  $\phi_{p'}(\mathbf{r})$  центрированы на одном узле. Если  $\phi_p$  и  $\phi_{p'}$  являются собственными функциями гамильтониана, то, используя условие ортогональности волновых функций, можно переписать уравнение как  $t_{ij} \sim \beta^2 \cos \theta$ , где  $\beta_p = \beta_{p'} = \beta$ ,  $\theta$  - угол связи металл-лиганд-металл. Для  $\theta = 90^\circ$  интеграл перескока электронов с узла на узел равен нулю. Теперь проведем подобный анализ для кулоновского взаимодействия в базисе функций Ванье. Ограничим наше рассмотрение наиболее значимыми вкладами. Для этого учтем одноузельное кулоновское взаимодействие, которое может ассоциироваться с кулоновским взаимодействием атома металла,  $U_{iiii} \approx \alpha^4 U_d$ , и межузельное обменное взаимодействие, которое сводится к внутриатомному обменно-му взаимодействию на атоме лиганда,  $U_{ijji} = \beta^4 J_H^p$ . В итоге можно записать следующий гамильтониан

в базисе функций Ванье

$$H = \sum_{ij\sigma} t_{ij} d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma} + \frac{\alpha^4 U_d}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma} - \frac{\beta^4 J_H^p N_p}{2} \sum_{ij\sigma} (n_{i\sigma} n_{j\sigma} + 2S_i^x S_j^x + 2S_i^y S_j^y), \quad (15)$$

который в пределе  $U \gg t$  сводится к модели Гейзенберга с обменным взаимодействием

$$J_{ij} = \frac{4t_{ij}^2}{\alpha^4 U_d} - 2\beta^4 J_H^p N_p, \quad (16)$$

где  $N_p$  - число атомов лигандов, на которых происходит перекрытие магнитных орбиталей меди. Видно, что возникает ферромагнитное слагаемое, величина которого контролируется вкладом лиганда в магнитную орбиталь (коэффициент  $\beta$ ). Все параметры в формуле (16) могут быть определены при помощи стандартных расчетов в приближении локальной электронной плотности. В зависимости от типа лигандов, которыми могут быть атомы кислорода, хлора или брома, в низкоразмерных магнетиках могут наблюдаться различные степени локализации магнитного момента, а также различные соотношения между антиферромагнитными и ферромагнитными вкладами.

К преимуществам предлагаемого подхода можно отнести компактную форму записи выражения (16) для магнитного взаимодействия, а также возможность определения всех параметров при помощи стандартных первопринципных расчетов, что в итоге позволяет провести быструю оценку обменного интеграла.

*Третий раздел* методической главы диссертации посвящен разработке метода, учитывающего динамические кулоновские корреляции при расчете изотропных обменных взаимодействий модели Гейзенберга. Здесь динамические корреляции ассоциируются с частотной зависимостью собственно-энергетической части функции Грина системы. Учет такого типа взаимодействий в случае сильнокоррелированных металлов приводит к перенормировке спектральной функции вблизи уровня Ферми. Важным представляется исследовать влияние динамических корреляций на магнитные взаимодействия. Для этого рассмотрим выражение, позволяющее рассчитать обменное взаимодействие выделенного узла с окружением, полученное в рамках теоремы локальных сил:

$$J_0 = -\frac{1}{2\pi S^2} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} \Delta_0 (G_{\downarrow 0} - G_{\uparrow 0}) d\omega - \frac{1}{2\pi S^2} \text{Im} \int_{-\infty}^{E_F} \Delta_0 G_{\downarrow 0} \Delta_0 G_{\uparrow 0} d\omega. \quad (17)$$

Здесь  $\Delta_0 = (G_{\downarrow}^{-1} - G_{\uparrow}^{-1})_0$  - одноузельный потенциал. Коррелированная функция Грина, которая может быть рассчитана при помощи метода, объединяющего приближение локальной спиновой плотности и теорию динамического среднего поля (LSDA+ $\Sigma$ ) [12], определяется следующим образом:

$$G_{\sigma 0}(\omega) = \sum_{\mathbf{k}} (\omega + \mu - \epsilon_{\mathbf{k}}^{\sigma} - \Sigma_0^{\sigma}(\omega))^{-1}, \quad (18)$$

где  $\Sigma_0^\sigma$  - это собственно-энергетическая часть функции Грина и  $\epsilon_{\mathbf{k}}^\sigma$  - зонный спектр, полученный в приближении LSDA. Разложим вещественную часть  $\Sigma_0^\sigma$  вблизи уровня Ферми, оставив для рассмотрения только линейное слагаемое [13]:

$$\text{Re}\Sigma(\omega) \approx \mu + (1 - Z^{-1})\omega, \quad (19)$$

где квазичастичный вес определяется как  $Z = (1 - \frac{d\text{Re}\Sigma(\omega)}{d\omega}|_{\omega=0})^{-1}$ . Таким образом, функция Грина может быть переписана в эффективной LSDA форме с перенормированной шкалой частот  $G_{\sigma 0}(\omega) \approx \sum_{\mathbf{k}} (\omega Z^{-1} - \epsilon_{\mathbf{k}}^\sigma)^{-1}$ . Подставляя эту коррелированную функцию Грина в выражение для магнитного взаимодействия (17), мы получаем следующее соотношение:

$$J_0^{LSDA+\Sigma} = Z J_0^{LSDA}. \quad (20)$$

Видно, что учёт многочастичных корреляций приводит к эффективной перенормировке магнитного взаимодействия, рассчитанного в приближении статического среднего поля, например, в приближении локальной спиновой плотности. Квазичастичный вес может быть рассчитан в рамках многочастичного подхода или оценен из экспериментов по фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES). Точно таким же образом можно показать, что анизотропные магнитные взаимодействия (одноузельная анизотропия и взаимодействие Дзялошинского-Мории) удовлетворяют подобному соотношению между статическими и динамическими решениями. Физические величины, связанные с обменным взаимодействием, также перенормируются. В качестве примера можно привести температуру Кюри-Вейсса, которая определяется как  $T_{CW} = \frac{J_0 S(S+1)}{3k_B}$  в высокотемпературном разложении магнитной восприимчивости.

Материалы этой главы опубликованы в [A1], [A2], [A3], [A4], [A5] и [A6].

В *третьей главе* "Слабый ферромагнетизм в антиферромагнетиках как следствие спин-орбитальной связи" представлены результаты моделирования магнитных структур соединений  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  при помощи разработанного метода расчета анизотропных обменных взаимодействий.

Гематит железа является исторически первым примером системы, в которой было экспериментально обнаружено нарушение идеального антиферромагнитного порядка [14], что является результатом отсутствия центра инверсии между магнитными моментами железа. Несмотря на то, что описанию магнитных свойств  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ, первопринципное моделирование анизотропных магнитных взаимодействий между атомами железа проведено не было. Таким образом, точные микроскопические механизмы, отвечающие за формирование состояния слабого ферромагнетизма в гематите железа, оставались неизвестными.



Проведенные расчеты показали, что в рамках приближения LSDA происходит недооценка экспериментально определенных характеристик основного состояния системы - магнитного момента железа и энергетической щели,  $M_{Fe} = 3.49 \mu_B$  и  $E_{gap} = 0.58$  эВ, соответственно. В свою очередь, экспериментальное значение момента варьируется от 4.6 до 4.9  $\mu_B$ , а величина энергетической щели равна 2.14 эВ. Согласие с экспериментом может быть улучшено через корректный учет кулоновского взаимодействия для  $3d$ -состояний железа. Так, при помощи приближения локальной электронной плотности с учетом одноузельного кулоновского взаимодействия (LDA+ $U$ ) для параметров  $U = 5$  эВ и  $J_H = 0.88$  эВ, были получены  $M_{Fe} = 4.1 \mu_B$  и  $E_{gap} = 1.67$  эВ.

Таблица 1 – Значения изотропных обменных взаимодействий (в мэВ) между магнитными моментами в гематите железа. Результаты получены при помощи метода функций Грина на основе расчетов в приближениях LSDA и LDA+ $U$ . Расстояние между атомами железа в Å.

Координационная сфера	Расстояние	Число соседей	Эксп. [15]	LSDA	LDA+ $U$
1	2.88	1	-3.076	9.905	8.576
2	2.96	3	-0.528	-5.71	-7.3
3	3.36	3	20.313	25.957	25.224
4	3.69	6	12.554	13.488	17.502
5	3.98	1	1.056	-0.497	-0.073

Полученные в приближениях LSDA и LDA+ $U$  собственные значения и собственные функции электронного гамильтониана были использованы в рамках подхода функций Грина для расчета обменных взаимодействий между магнитными моментами атомов железа. Эти результаты представлены в таблице 1. Необходимо отметить, что получена богатая картина обменных взаимодействий, соответствующая трехмерному антиферромагнитному порядку и которая является более сложной по сравнению с магнитной моделью, использованной в классической работе Мории [16]. В согласии с экспериментами по неупругому рассеянию нейтронов [15] наблюдаются значительные взаимодействия с атомами железа, принадлежащими третьей и четвертой координационным сферам.

При помощи разработанного метода расчета анизотропных магнитных взаимодействий (уравнения (7) и (8)) были получены следующие компоненты вращающего момента для атомов железа, принадлежащих разным подрешеткам:  $\mathbf{A}_1 = (0, 0, -0.282)$  мэВ и  $\mathbf{A}_2 = (0, 0, 0.282)$  мэВ (таблица 2). Поскольку мы имеем дело с антиферромагнетиком, отклонения на атомах с разными направлениями магнитных моментов происходят в разные стороны. Исходя из

симметрии магнитного вращающего момента  $\mathbf{A}_i$  можно сделать вывод о том, что отклонение спинов от антиферромагнитной конфигурации имеет место, в случае если они находятся в плоскости, перпендикулярной тригональной оси  $z$ . Оценка угла отклонения, выполненная в соответствии с выражением (12)  $|\delta\phi| = 0.4 \times 10^{-3}$  рад, хорошо согласуется с результатами предыдущего теоретического исследования [17] ( $0.53 \times 10^{-3}$  рад). В тоже самое время это значение в два раза меньше экспериментальных оценок [18], которые составляют  $1.1 \times 10^{-3}$  рад.

Таблица 2 – Компоненты магнитного вращающего момента и векторов Дзялошинского-Мории (в мЭВ), рассчитанные при помощи разработанного метода (уравнения (7), (8) и (9)).  $d_{1j}$  определяет расстояние между атомом железа и ближайшими соседями (в Å).  $\mathbf{R}_{1j}$  обозначает радиус вектор в единицах постоянной решетки ( $2.9 \text{ Å}$ ).

$d_{1j}$	$\mathbf{R}_{1j}$	$B_{1j}^x$	$B_{1j}^y$	$B_{1j}^z$	$D_{1j}^x$	$D_{1j}^y$	$D_{1j}^z$
0	(0, 0, 0)	0	0	0.162	0	0	0
2.88	(0, 0, -0.99)	0	0	0.005	0	0	0
2.96	(-0.5, -0.86, 0.20)	-0.036	0.015	0.001	0.004	0.002	-0.008
2.96	(1, 0, 0.20)	0.032	0.023	0.001	-0.004	0.002	-0.008
2.96	(-0.5, 0.86, 0.20)	0.004	-0.038	0.001	0	-0.005	-0.008
3.36	(0.5, -0.86, -0.58)	0.071	0.019	-0.14	0.02	-0.05	-0.09
3.36	(-1, 0, -0.58)	-0.052	0.052	-0.14	-0.05	0.006	-0.09
3.36	(0.5, 0.86, -0.58)	-0.019	-0.071	-0.14	0.03	0.04	-0.09
3.69	(0.5, -0.86, 0.79)	0.168	0.063	0.101	-0.125	-0.023	0.062
3.69	(-1, 0, 0.79)	-0.139	0.115	0.101	0.04	0.12	0.063
3.69	(0.5, 0.86, 0.79)	-0.029	-0.178	0.101	0.082	-0.1	0.063
3.69	(-0.5, -0.86, -0.79)	0.128	0.094	0.076	-0.126	0.02	0.067
3.69	(1, 0, -0.79)	0.017	-0.158	0.076	0.045	-0.12	0.066
3.69	(-0.5, 0.86, -0.79)	-0.145	0.064	0.076	0.081	0.1	0.067
3.98	(0, 0, -1.37)	0	0	0.001	0	0	0

Вторая часть третьей главы посвящена моделированию электронной и магнитной структуры соединения  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . В предыдущих теоретических работах [19] для микроскопического анализа анизотропных магнитных взаимодействий в этой системе в основном использовали модельные электронные гамильтонианы (модель Хаббарда) с большим числом подгоночных параметров. Одной из целей диссертационного исследования было выполнение

первопринципного моделирования магнитной структуры  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  в низкотемпературной орторомбической фазе при помощи численных методов теории функционала электронной плотности и разработанного подхода для расчета анизотропных обменных взаимодействий.

Таблица 3 – Магнитные взаимодействия в соединении  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Представлены изотропные обменные взаимодействия атома меди с ближайшими соседями  $J_{1j}$ , вклады в магнитный вращающий момент  $\mathbf{A}_1$  и компоненты взаимодействия Дзялошинского-Мории  $\mathbf{D}_{1j}$  (в мЭВ).  $\mathbf{R}_{1j}$  обозначает радиус вектор в единицах постоянной решетки ( $5.36 \text{ \AA}$ ).

$\mathbf{R}_{1j}$	$J_{1j}$	$(B_{1j}^x, B_{1j}^y, B_{1j}^z)$	$(D_{1j}^x, D_{1j}^y, D_{1j}^z)$
(0, 0, 0)	0	(0.101, 0, 0)	-
(-0.49, 0.5, 0)	14.576	(0.020, -0.032, -0.005)	(-0.018, 0.024, 0)
(0.49, 0.5, 0)	14.576	(0.020, 0.032, 0.005)	(-0.018, -0.024, 0)
(0.49, -0.5, 0)	14.576	(0.020, -0.032, -0.005)	(-0.018, 0.024, 0)
(-0.49, -0.5, 0)	14.576	(0.020, 0.032, 0.005)	(-0.018, -0.024, 0)
(0, 1, 0)	-2.071	(0.002, 0, 0)	(0, 0, 0)
(0, -1, 0)	-2.071	(0.002, 0, 0)	(0, 0, 0)
(-0.98, 0, 0)	-1.943	(-0.007, 0, 0)	(0, 0, 0)
(0.98, 0, 0)	-1.943	(-0.007, 0, 0)	(0, 0, 0)

Первым шагом исследования стало проведение расчетов в приближении локальной электронной плотности с учетом одноузельного кулоновского взаимодействия  $\text{LDA}+U$ . Параметры одноузельного кулоновского и внутриатомного обменного взаимодействий были выбраны равными  $U = 10 \text{ эВ}$  и  $J_H = 1 \text{ эВ}$ . Вычисленное значение щели в спектре электронных возбуждений  $1.94 \text{ эВ}$  находится в хорошем согласии с экспериментальными оценками,  $2 \text{ эВ}$ . Полученный магнитный момент атома меди  $0.61 \mu_B$  также согласуется с экспериментальными данными.

Для описания состояния слабого ферромагнетизма в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  были выполнены расчеты параметров изотропных обменных взаимодействий и различных компонент магнитного вращающего момента (таблица 3). Полученные изотропные обменные интегралы находятся в хорошем согласии с результатами предыдущих теоретических расчетов, проведенных для описания низкотемпературной тетрагональной фазы, а также экспериментальными оценками [20]. Суммарное обменное взаимодействие может быть определено как  $J_1 = \sum_{i \neq 1} J_{1i} = 58.304 \text{ мЭВ}$ .

В свою очередь, магнитный вращающий момент для атома меди с индексом 1 имеет

следующие компоненты:  $A_1^x = 0.171$  мэВ,  $A_1^y = A_1^z = 0$  мэВ. Соответственно, для атома номер 2 с противоположной ориентацией магнитного момента получаем  $A_2 = (-0.171, 0, 0)$  мэВ. Такая симметрия вектора  $\mathbf{A}$  означает, что система имеет нескомпенсированный магнитный момент, в случае если спины расположены в плоскости, перпендикулярной оси поворота кислородных октаэдров. Это полностью согласуется с результатами предыдущих теоретических работ [21]. Полученное значение угла отклонения  $|\delta\phi| = 0.7 \times 10^{-3}$  рад находится в разумном согласии с экспериментальным значением  $2.2 \times 10^{-3}$  рад.

Материалы этой главы опубликованы в [A1, A2].

**Четвертая глава** "Оксиды меди как пример систем с максимальными эффектами гибридизации металл-лиганд" посвящена изучению электронной структуры и обменных взаимодействий в низкоразмерных квантовых магнетиках  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . Эти соединения являются физическими реализациями, соответственно, модели квазиодномерной спиновой цепочки и модели ортогональных димеров. Низкоразмерная кристаллическая структура подобных систем является причиной формирования необычных магнитных свойств, например щели в спектре спиновых возбуждений, плато в намагниченности, состояния спиновой спирали и др. Теоретическое описание сложных магнитных спектров возможно при помощи решения спиновых гамильтонианов, однако здесь основной проблемой является определение однозначного набора магнитных взаимодействий с учетом особенностей атомной и электронной структуры, а также химической связи конкретного соединения. В диссертационном исследовании эта задача решалась для магнетиков  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  при помощи первопринципных расчетов и в рамках разработанного метода учета гибридизация металл-лиганд при расчете параметров изотропных обменных взаимодействий.

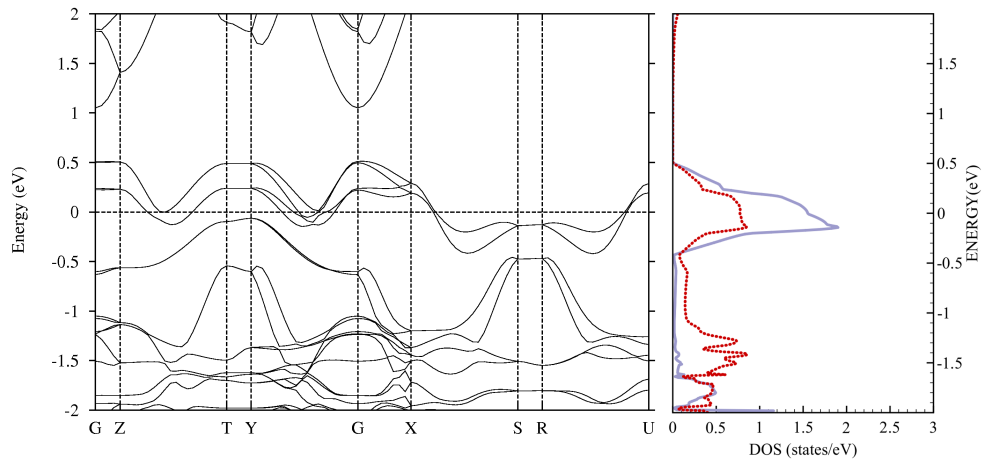


Рисунок 2 – Зонная структура соединения  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и парциальные плотности состояний, рассчитанные в приближении локальной электронной плотности. Синяя и красная линии обозначают  $3d$  состояния  $x^2 - y^2$  симметрии и  $2p$  состояния кислорода, соответственно. Энергия Ферми равна 0 эВ.

В первой части, посвященной моделированию свойств соединения  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , представлены результаты первопринципных расчетов электронной структуры и магнитных свойств. Полученная зонная структура находится в согласии с предыдущими теоретическими результатами [22]. Парциальные плотности состояний, рассчитанные при помощи приближения локальной электронной плотности (LDA), представлены на рисунке 2. Видно, что  $3d$  состояния меди  $x^2 - y^2$  симметрии сильно гибридизуются с  $2p$  состояниями кислорода. Такая ситуация является типичной для купратов с конфигурацией  $3d^9$  и полностью отличается от того, что обычно наблюдается в оксидах ванадия, в которых валентность ванадия составляет  $4+$ . В последних активной магнитной орбиталью, которая отвечает за магнитные свойства материала, является орбиталь  $xy$  симметрии. Она направлена максимально мимо ближайших атомов кислорода и, следовательно, имеет минимальную гибридизацию с  $O-2p$  состояниями этих атомов. Подобное различие в гибридизации в системах купратов и ванадатов приводит к значительным отличиям в картинах обменных взаимодействий.

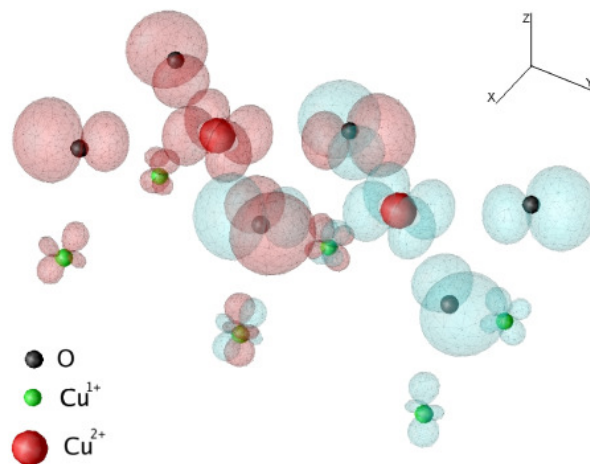


Рисунок 3 – Пространственный вид функций Ванье, центрированных на  $x^2 - y^2$  орбиталях соседних атомов меди вдоль оси  $y$ .

Для определения базиса функций Ванье и построения модельного гамильтониана системы в этом базисе была использована процедура проектирования, в которой используются Блоховские волновые функции, содержащие информацию о всех электронных состояниях системы. Пространственное изображение функций Ванье для соединения  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ , центрированных на ближайших атомах меди, представлено на рисунке 3. Видно, что орбитали Ванье сильно перекрываются на атомах кислорода, расположенных между атомами меди. Это означает, что наряду с антиферромагнитным кинетическим вкладом в обменное взаимодействие существует ферромагнитный потенциальный вклад, обусловленный внутриатомным обменным взаимодействием на атоме кислорода.

Вычисленные параметры перескока электронов с узла на узел между функциями Ванье, центрированными на  $x^2 - y^2$  орбиталях атомов меди, представлены в таблице 4. Видно, что получено хорошее согласие с предыдущими расчетами для интегралов перескока, имеющих наибольшее значение. На основе этих результатов при помощи формулы (16) была проведена оценка обменных интегралов для параметров  $\alpha^2 = 0.65$  и  $\beta^2 = 0.06$ . Таким образом, удастся не только с хорошей точностью воспроизвести данные экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов [23], но и выполнить микроскопический анализ магнитных взаимодействий в системе.

Таблица 4 – Наибольшие параметры перескока электронов с узла на узел (в мэВ), вычисленные при помощи процедуры проектирования для соединения  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$ . Параметры обменных взаимодействий (в мэВ), рассчитанные при помощи формулы (16) и определенные из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов.

	$y$	$2y$	$x$
$ t_{ij} $	54	99	67
$ t_{ij} $ (работа [22])	64	109	73
$J_{ij}^{x^2-y^2}$	-10	5.0	2.3
$J_{ij}$ (Эксперимент [23])	-7.0	3.75	3.4

*Вторая часть* четвертой главы посвящена изучению магнитных свойств системы ортогональных димеров  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ , которая принадлежит классу квантовых магнетиков со спином  $\frac{1}{2}$ . В отличие от классических магнитных систем, которые при понижении температуры испытывают переход из парамагнитной в упорядоченную антиферро- или ферромагнитную фазу, димерные квантовые системы могут находиться квантово-неупорядоченном синглетном состоянии  $\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$  вплоть до очень низких температур. Это синглетное основное состояние ( $S=0$ ) отделено от возбужденных (триплетных) ( $S=1$ ) энергетическое щелью в спектре спиновых возбуждений (спиновой щелью). Такая картина справедлива и для системы ортогональных димеров  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ , в которой величина спиновой щели составляет около 3 мэВ. Геометрия системы начинает играть определяющую роль при включении внешнего магнитного поля. До того как достигнуть намагниченности насыщения ( $1 \mu_B$  на атом меди) система может находиться в трех возможных состояниях с дробной намагниченностью ( $1/8$ ,  $1/4$  и  $1/3$  от намагниченности насыщения), для которых увеличение внешнего магнитного поля не приводит к изменению полного магнитного момента системы [24].

Анализ геометрии системы (рисунок 4) и ряд экспериментальных фактов свидетель-

ствуют о том, что магнитные свойства этой системы должны корректно воспроизводиться при помощи следующего гамильтониана [25]:

$$H = J \sum_{n,n} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + J' \sum_{n,n,n} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + D \sum_{n,n} [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j] + D' \sum_{n,n,n} [\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j], \quad (21)$$

где  $J$  ( $D$ ) и  $J'$  ( $D'$ ) - это внутримерные и междимерные обменные взаимодействия. Наибольшее внутримерное взаимодействие определяет энергию возбуждения системы из синглетного в триплетное состояние. В свою очередь, роль междимерного взаимодействия  $J'$  заключается в переносе триплетных возбуждений между димерами [26].

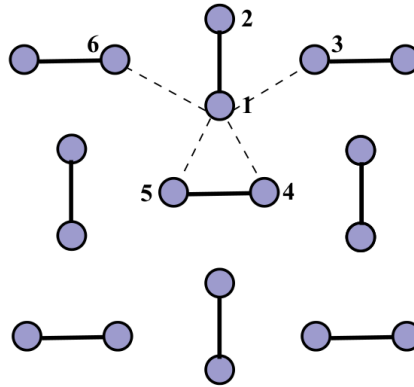


Рисунок 4 – Схематичное изображение магнитной модели ортогональных димеров для соединения  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . Пунктирными линиями изображены наибольшие междимерные магнитные взаимодействия.

В предыдущих исследованиях [26] была проведена большая работа по воспроизведению экспериментальных зависимостей (магнитной восприимчивости, намагниченности) при помощи указанной спиновой модели. В итоге был определен согласованный набор параметров магнитной модели, при помощи которого возможно достаточно точно воспроизвести весь спектр экспериментальных данных по  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . Однако микроскопические механизмы, приводящие к такой картине магнитных взаимодействий, оставались неизвестными. Именно эта проблема решалась в рамках диссертационного исследования.

Первым шагом исследования стало проведение расчетов электронной структуры  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  в приближении LDA. Анализ полной и парциальных плотностей состояний показывает, что вблизи уровня Ферми наибольший вклад дают  $3d$  состояния меди и  $2p$  состояния кислорода, которые сильно гибридизованы друг с другом. Основной причиной этого является локальная геометрия системы: каждый атом меди окружен четырьмя атомами кислорода, которые находятся на одинаковом расстоянии. Наиболее простой вариант учета эффектов гибридизации состояний меди и кислорода заключается в построении базиса функций Ванье.

Несмотря на то, что в рамках LDA расчетов не удастся воспроизвести изоляторное состояние соединения  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ , корректное описание кинетических эффектов по-прежнему возможно в этом приближении. Исходя из этого, была построена модель сильной связи в базе функций Ванье:  $H_{TB} = -\sum_{ij,\sigma} t_{ij}^{x^2-y^2} d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma}$ , где  $t_{ij}^{x^2-y^2}$  - это интеграл перескока электронов с узла на узел между орбиталями  $3d_{x^2-y^2}$  симметрии. При помощи этого гамильтониана может быть воспроизведена зонная структура  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  вблизи уровня Ферми. В рамках процедуры проектирования были получены следующие наибольшие параметры перескока:  $t_{12}^{x^2-y^2} = 169$  мэВ и  $t_{13}^{x^2-y^2} = t_{14}^{x^2-y^2} = t_{15}^{x^2-y^2} = t_{16}^{x^2-y^2} = 63$  мэВ.

Вычисленные интегралы перескока электронов с узла на узел дают нам возможность оценить магнитные взаимодействия в системе  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . Поскольку орбитали Ванье имеют значительные вклады от волновых функций атомов кислорода, то в этом случае простая оценка  $\frac{4t_{ij}^2}{U}$  для обменного взаимодействия не дает полной информации о магнитном взаимодействии. Как было показано в методической части диссертации (глава 2), существует дополнительный ферромагнитный вклад, обусловленный перекрытием функций Ванье на атомах кислорода, формула (16). Все параметры для этого выражения можно найти из первопринципных расчетов. Величину одноузельного кулоновского взаимодействия мы можем оценить в рамках LDA приближения,  $U_d = 8.4$  эВ. В свою очередь, значение для параметра  $J_H^p$  может быть определено в LSDA+ $U$  расчете,  $J_H^p = 1.6$  эВ. Коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  могут быть оценены из величин магнитных моментов атомов меди ( $M_{Cu} = \alpha^2 \mu_B = 0.72 \mu_B$ ) и кислорода ( $M_O = 2\beta^2 \mu_B = 0.1 \mu_B$ ), соответственно. Значение обменного взаимодействия  $J_{12} = 10.2$  мэВ, что больше экспериментальных оценок. Наиболее вероятным источником расхождения теоретических и экспериментальных результатов является то, что ферромагнитный вклад очень чувствителен к значению коэффициента  $\beta$ . Например, для  $\beta^2 = 0.054$  получаем обменное взаимодействие  $J_{12} = 7.5$  мэВ, что отлично согласуется с экспериментом. Значения коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  определяют форму соответствующей функции Ванье. Поскольку не существует правила, согласно которому можно утверждать, что та или иная функция Ванье более справедлива по отношению к другим, то в данном исследовании выбирается тот набор коэффициентов, с которым будет получено наилучшее согласие с экспериментом для параметров обменного взаимодействия.

Значительное влияние на магнитные свойства  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  оказывают анизотропные магнитные взаимодействия. Для их оценки были использованы микроскопический подход Тору Мории [16] и разработанный первопринципный метод расчета анизотропных обменных взаимодействий, представленный в главе 2. Результаты этих расчетов (таблица 5) свидетельствуют о том, что оба метода дают согласованное описание симметрии векторов Дзялошин-



ского-Мории. Расхождения, связанные со знаками  $x$  и  $y$  компонент междимерных взаимодействий, могут быть объяснены тем, что в методе LDA+ $U$  задается конкретный вид антиферромагнитного упорядочения, а микроскопическая теория Мории не предполагает наличия в системе дальнего магнитного порядка. Этот же аргумент может быть использован для объяснения расхождения результатов расчетов по абсолютной величине.

Таблица 5 – Параметры анизотропных обменных взаимодействий  $D_{ij}$ , полученные в рамках LDA+ $U$  расчетов при помощи метода функций Грина (в мЭВ) и оцененные при помощи микроскопической теории Мории [16].

(i,j)	теория Мории	LDA+ $U$
(1,2)	(0.25, -0.25, 0)	(0.072, -0.072, 0)
(1,3)	(-0.01, -0.07, -0.1)	(0, -0.012, -0.043)
(1,4)	(-0.07, -0.01, 0.1)	(0.012, 0, 0.049)
(1,5)	(0.01, 0.07, -0.1)	(0, -0.012, -0.043)
(1,6)	(0.07, 0.01, 0.1)	(0.012, 0, 0.049)

Материалы этой главы опубликованы в [A4], [A7], [A8] и [A9].

**Пятая глава** ”Электронные и магнитные свойства коррелированных металлов и коррелированных зонных изоляторов” посвящена теоретическому исследованию силицида железа и серии твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ . Необычные электронные, магнитные и транспортные свойства системы FeSi уже давно привлекают внимание исследователей, и для их теоретического объяснения был предложен ряд микроскопических моделей. В таблице 6 приводится классификация наиболее важных с точки зрения автора диссертации моделей для описания физических свойств соединения FeSi.

Основная разница между моделью коррелированного зонного изолятора и моделью изолятора Кондо заключается в отношении значения энергетической щели  $E_{\text{gap}}$  к ширине зон  $W$ . Для корректного воспроизведения экспериментальных спектров при помощи модели Кондо необходимо использовать параметры, для которых выполняется соотношение  $W/E_{\text{gap}} < 1$ . В свою очередь, применение модели коррелированного зонного изолятора требует  $W/E_{\text{gap}} > 1$ , что находится в согласии с результатами первопринципных расчетов [29].

Исследование силицида железа начнем с анализа некоррелированного зонного спектра, который был получен при помощи расчетов в приближении локальной электронной плотности (рисунок 5). Видно, что во всем интервале энергий зоны перекрываются довольно сложным образом, и лишь выше энергетической щели есть две достаточно локализованные зоны,

отвечающие за формирование узкого пика в плотности состояний. Важно отметить, что все зоны представляют собой комбинации локализованных  $3d$  состояний железа и делокализованных  $3s$ ,  $3p$  состояний кремния. Полученная картина электронной структуры полностью согласуется с предыдущими теоретическими результатами.

Таблица 6 – Классификация моделей, используемых для описания электронных и магнитных свойств силицида железа.  $W$  и  $E_{gap}$  обозначают ширину пика и величину энергетической щели, соответственно.

Модель Джакаррино [27]	$W \ll E_{gap}$ ( $W \rightarrow 0$ K, $E_{gap} = 1520$ K)
Модель изолятора Кондо [28]	$W = E_{gap}/2$ ( $W = 500$ K, $E_{gap} = 1000$ K)
Модель коррелированного зонного изолятора	$W \gg E_{gap}$ ( $W = 5000$ K, $E_{gap} = 1000$ K)

Для того чтобы продемонстрировать несостоятельность Кондо-сценария для описания физических свойств соединения FeSi, проведем анализ двух зон (рисунок 5), формирующих хорошо отделенный пик в плотности состояний выше уровня Ферми. В рамках модели Кондо эти зоны должны формироваться за счет сильно локализованных атомных орбиталей железа. Для того чтобы это проверить с использованием процедуры проектирования были вычислены функции Ванье, соответствующие этим двум зонам. Анализ состава полученных функций показал, что они являются сильно делокализованными и представляют собой сложную комбинацию  $3d$  состояний железа и  $3s$ -,  $3p$  состояний кремния. Это означает, что отсутствуют необходимые ингредиенты для построения модели Кондо.

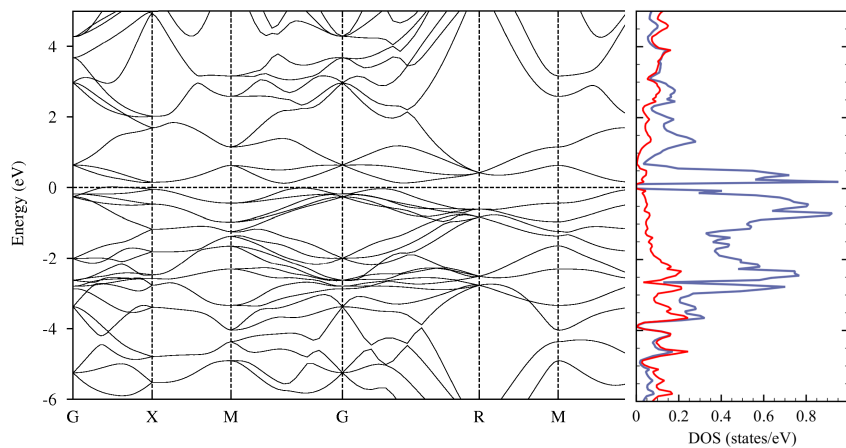


Рисунок 5 – Зонная структура (слева) и парциальные плотности состояний (справа) соединения FeSi, рассчитанные при помощи приближения LDA. Красная и синяя линии обозначают состояния кремния и железа, соответственно. Пунктирная линия представляет уровень Ферми.

Основные особенности LDA спектра соединения FeSi корректно воспроизводятся в рамках модели коррелированного зонного изолятора [30], в которой зоны выше и ниже энергетической щели формируют нелокальные связывающие и антисвязывающие орбитальные комбинации, а учет кулоновского взаимодействия приводит к конкуренции между локализацией и формированием нелокальных связей. Для изучения влияния корреляционных эффектов на электронную структуру соединения FeSi была использована теория динамического среднего поля (DMFT). Построение невзаимодействующей функции Грина в расчетной схеме DMFT осуществлялось с использованием модельной плотности состояний, полученной из LDA расчета. Для этого было проведено усечение полной спектральной функции вблизи уровня Ферми. Полный интеграл модельной плотности состояний равен одному электрону на спин и на атом железа. Модельная плотность состояний содержит основные характеристики электронного спектра FeSi: энергетическую щель (0.1 эВ) и узкий пик выше Ферми (0.5 эВ).

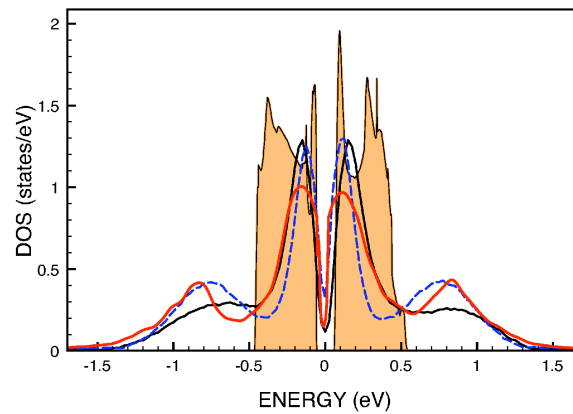


Рисунок 6 – Спектральные функции, полученные из DMFT расчетов для соединения FeSi при помощи методов QMC-HF (синяя пунктирная линия), CT-QMC (черная сплошная линия) и методом точной диагонализации (красная сплошная линия). Расчеты были выполнены при температуре  $T=232$  К. Оранжевая закрашенная область соответствует плотности состояний, рассчитанной в приближении LDA.

В качестве методов решения примесной задачи Андерсона в схеме DMFT были использованы следующие численные подходы: квантовый метод Монте Карло с алгоритмом Хирша-Фая (QMC-HF), квантовый метод Монте Карло с непрерывным временем (CT-QMC) и метод точной диагонализации (ED) для конечных температур. Применение такого разнообразного набора методов обусловлено тем, что соединение FeSi демонстрирует сложные электронные и магнитные свойства в широком диапазоне температур. Еще одной важной проблемой при проведении DMFT расчетов является выбор величины одноузельного кулоновского взаимодействия. В данном диссертационном исследовании параметр  $U$  был зафиксирован на зна-

чении 1 эВ, для которого было получено наилучшее согласие с экспериментальной оценкой параметра эффективной массы носителей заряда.

Плотности состояний, полученные в DMFT расчетах для парамагнитного состояния при температуре  $T=232$  К, представлены на рисунке 6. Видно, что все полученные спектральные функции соответствуют состоянию с псевдощелью и сильно перенормированы вблизи уровня Ферми. Кроме того, представлены верхняя и нижняя хаббардовские зоны при энергиях  $\pm U/2$ .

Вычисленный параметр эффективной массы носителей заряда находится в хорошем согласии с результатами фотоэмиссионных экспериментов [31], демонстрирующих двукратное сужение зон вблизи уровня Ферми по сравнению с LDA спектром. Также в рамках DMFT расчетов были определены температурные зависимости магнитной восприимчивости и оптической проводимости. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с экспериментальными спектрами.

Следующим шагом исследования стало изучение магнетизма серии твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ , которая является магнитной практически во всем диапазоне концентраций. К настоящему времени отсутствуют теоретические исследования, которые в рамках единой расчетной схемы позволили бы корректно описать как величину магнитного момента, так и температуру Кюри в зависимости от концентрации раствора, наблюдаемые в эксперименте.

В первую очередь были проведены первопринципные расчеты при помощи метода сильной связи линеаризованных маффин-тин орбиталей в приближении атомных сфер (LMTO). Обменные и корреляционные эффекты учитывались в рамках приближения локальной электронной плотности. Атомы железа и кобальта в твердом растворе  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  рассматриваются как виртуальные атомы, чьи потенциальные параметры в рамках LMTO схемы усредняются в соответствии с величиной концентрации  $x$ . В расчетах были использованы реальные постоянные решетки, наблюдаемые в эксперименте. Теоретическая зависимость намагниченности значительно отличается от экспериментальной для концентраций  $x > 0.3$ . Например, максимум намагниченности для теоретической и экспериментальной зависимостей составляет  $0.5 \mu_B$  и  $0.2 \mu_B$ , соответственно. Такая же переоценка магнитного момента наблюдалась в предыдущих теоретических работах [32].

Определенная в эксперименте малая величина магнитного момента в серии растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  ставит вопрос о природе магнетизма в данной системе. Необходимо дать ответ на вопрос: наблюдаем ли мы коллективизированный магнетизм, для описания которого может быть использована модель Стонера, или магнитные моменты хорошо локализованы, однако подавляются за счет квантовых флуктуаций и эффектов беспорядка?

С целью исследовать степень локализации магнитного момента в системе  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ ,

были выполнены LSDA расчеты в рамках метода сверхъядерки. Пространственное распределение магнитного момента в системе  $\text{Fe}_{31}\text{CoSi}_{32}$  показывает, что магнитный момент не локализован полностью на примеси кобальта. Шесть ближайших атомов железа также имеют конечную намагниченность, что является результатом сильной гибридизации между  $3d$  состояниями железа и кобальта через  $3s$  и  $3p$  состояния кремния. Таким образом, полученные результаты подтверждают модель коллективизированных электронов. Следует ожидать, что уравнения теории Стонера позволят дать корректное описание магнитных свойств  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ . В тоже время, как показывают первопринципные результаты, прямое применение теории Стонера приводит к значительной переоценке величины магнитного момента. Это является результатом отсутствия учета динамических корреляций, которые могут приводить к сильной перенормировке состояний вблизи уровня Ферми и, как следствие, к уменьшению магнитного момента.

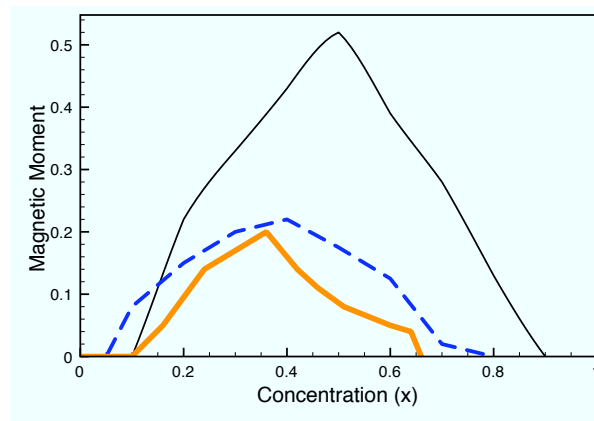


Рисунок 7 – Зависимость намагниченности (в  $\mu_B$ ) атома переходного металла от концентрации в твердом растворе  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$ , полученная из LDA+DMFT расчетов (оранжевая сплошная линия) и в приближении виртуального кристалла (черная тонкая линия). Результаты экспериментов по рассеянию нейтронов [33] обозначены синей пунктирной линией.

Полученные в DMFT расчетах парамагнитные плотности состояний для разных концентраций были использованы в качестве стартовых для решения модели Стонера. Вычисленная зависимость намагниченности от концентрации  $M(x)$  представлена на рисунке 7. Наблюдается отличное согласие между теоретической и экспериментальной кривыми. Главным шагом в достижении этого результата стало использование парамагнитной спектральной функции, рассчитанной в DMFT подходе, при решении уравнений теории Стонера.

Материалы этой главы опубликованы в работах [A10 - A12].

В *шестой главе* "Электронные состояния, магнитные и транспортные свойства атомов переходных металлов, адсорбированных на металлическую поверхность" представлены

результаты теоретического исследования физических свойств наносистемы, состоящей из отдельных атомов кобальта, помещенных на платиновую поверхность. Такие системы привлекают внимание исследователей в связи с возможностью создания принципиально новых квантовых устройств записи и обработки информации, в которых в качестве битов могут выступать спины отдельных атомов. Практическая реализация подобных устройств требует решения множества фундаментальных проблем, связанных с пониманием на микроскопическом уровне процессов формирования физических свойств поверхностных наносистем.

Для максимально точного воспроизведения условий экспериментов по сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и для реалистичного описания самой системы Co/Pt(111) использовался следующий гамильтониан Андерсона:

$$H = \sum_{q\sigma} \epsilon_q^\sigma b_{q\sigma}^+ b_{q\sigma} + \sum_{p\sigma} \epsilon_p c_{p\sigma}^+ c_{p\sigma} + \sum_{i\sigma} (\epsilon_i - \mu) n_{i\sigma} + \frac{1}{2} \sum_i g \mu_B B^z (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{ijkl \\ \sigma\sigma'}} U_{ijkl} d_{i\sigma}^+ d_{j\sigma'}^+ d_{l\sigma'} d_{k\sigma} + \sum_{ip\sigma} (V_{ip} d_{i\sigma}^+ c_{p\sigma} + H.c.) + \sum_{iq\sigma} (V_{iq} d_{i\sigma}^+ b_{q\sigma} + H.c.), \quad (22)$$

где  $\epsilon_i$ ,  $\epsilon_q^\sigma$  и  $\epsilon_p$  обозначают энергии эффективных орбиталей примеси, щупа и поверхности,  $d_{i\sigma}^+$  и  $b_{q\sigma}^+$  ( $c_{p\sigma}^+$ ) представляют операторы рождения примеси и щупа (примеси),  $V_{iq}$  ( $V_{ip}$ ) определяют интегралы перескока между орбиталями примеси и щупа (поверхности),  $U_{ijkl}$  - это элемент матрицы кулоновского взаимодействия и индексы примесных орбиталей  $i$  ( $j, k, l$ ) пробегают по всем  $3d$  состояниям ( $xy, yz, 3z^2 - r^2, xz, x^2 - y^2$ ).  $B^z$  обозначает внешнее магнитное поле.

Энергии эффективных орбиталей примеси  $\epsilon_i^\sigma$  и поверхности  $\epsilon_p$ , а также параметры перескока электронов между примесью и поверхностью  $V_{ip}$  могут быть определены в рамках процедуры минимизации спектральных функций, полученных при помощи приближения локальной электронной плотности. Поскольку спиновая поляризация эффективной орбитали, описывающей щуп, а также величина перекрытия волновых функций щупа и примеси неизвестны, то они являются подгоночными параметрами в предложенной модели. В процессах переноса электронов со щупа на примесь могут принимать участие три  $z$ -ориентированные орбитали примеси ( $yz, xz$  и  $3z^2 - r^2$ ). Для того чтобы учесть все вклады была определена сложная функция Ванье, центрированная на самом нижнем атоме щупа, которая одновременно перекрывается со всеми орбиталями примеси, имеющими  $z$  компоненту. В свою очередь, для определения параметров перескока электронов была использована параметризация Слэтера,  $V_{q3z^2-r^2} = 2V_{qyz} = 2V_{qxz}$ . Таким образом, число подгоночных параметров модели может быть сокращено до двух,  $\Delta = \epsilon_{q\uparrow} - \epsilon_{q\downarrow}$  и  $V_{q3z^2-r^2}$ .

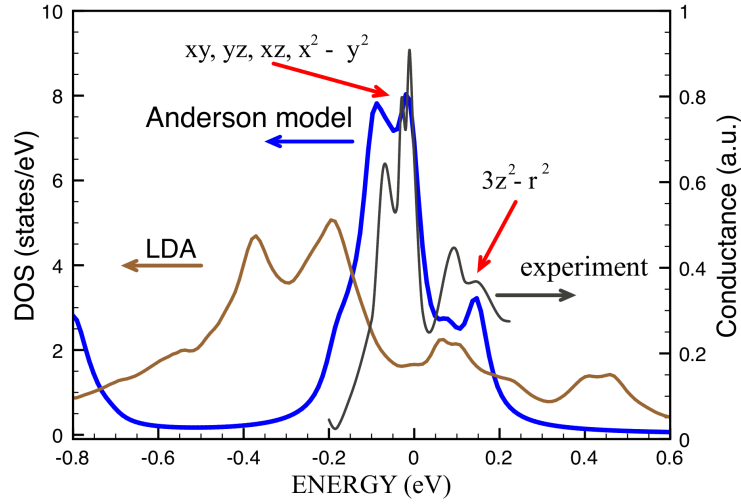


Рисунок 8 – Сравнение плотностей состояний, полученных из LDA расчетов (коричневая линия) и многочастичной модели Андерсона (синяя линия), с экспериментальным спектром проводимости [7] (серая линия) одиночного атома кобальта на поверхности Pt(111).

Сравнивая полученные коррелированные и некоррелированные (LDA) плотности состояний, можно сделать вывод о том, что вблизи уровня Ферми происходит сильная перенормировка состояний, и квазичастичный вес может быть оценен как  $Z=0.5$ . Это является следствием учета многочастичных кулоновских корреляций при решении примесного гамильтониана Андерсона. На рисунке 8 представлены плотности состояний, полученные из решения модели Андерсона и первопринципных расчетов, а также экспериментальная проводимость системы Co/Pt(111). Видно, что коррелированная плотность состояний хорошо воспроизводит экспериментальный спектр вблизи уровня Ферми. Можно сделать вывод о том, что пик формируется в основном за счет делокализованных состояний  $xy$ ,  $yz$ ,  $xz$  и  $x^2 - y^2$  симметрии, которые демонстрируют слабый отклик на внешнее магнитное поле.

Результаты предыдущих работ [34] показывают, что теоретические значения магнитных взаимодействий между атомами кобальта, рассчитанные при помощи приближения LSDA, в два раза превышают экспериментальные оценки. Учет перенормировки электронного спектра за счет динамических корреляций также может быть расширен и на магнитные взаимодействия между атомами кобальта. В рамках разработанного метода (формула (20)) выполняющая перенормировку обменных интегралов, удастся улучшить согласие между экспериментом и теорией.

Существующие теоретические подходы для описания СТМ экспериментов используют различные виды приближений, что приводит к потере информации о квантовых флуктуациях между состояниями щупа микроскопа, примеси и подложки. Эта проблема решается

в диссертационном исследовании, где электронный гамильтониан содержит не только эффективные орбитали атома и поверхности, но и орбитали щупа микроскопа. Полученные собственные значения и собственные функции примесного гамильтониана были использованы для расчета проводимости, которая в рамках теории линейного отклика Кубо может быть записана в следующем виде:

$$\frac{dI}{dV}(\omega, \Delta, \mathbf{B}) = \frac{1}{\mathcal{Z}\omega} \sum_{nn'} \frac{j_{nn'} j_{n'n}}{\omega + E_n - E_{n'}} [e^{-\beta E_n} - e^{-\beta E_{n'}}], \quad (23)$$

где  $\mathcal{Z}$  - это статистическая сумма,  $E_n$  представляет собственное значение гамильтониана и  $j_{nn'} = \langle n | j | n' \rangle$  обозначает матричный элемент оператора тока.

С целью изучить взаимосвязь между транспортными и магнитными свойствами, была проанализирована спиновая структура дифференциальной проводимости,  $\frac{dI}{dV} = \sum_{\sigma\sigma'} \frac{d\mathcal{I}_{\sigma\sigma'}}{dV}$ . В спиновом пространстве тензор  $d\mathcal{I}/dV$  может быть представлен в следующей форме

$$\frac{d\mathcal{I}}{dV}(\omega, \Delta, \mathbf{B}) = \frac{d\mathcal{I}_0}{dV}(\omega, \Delta, \mathbf{B})\mathbb{1} + \frac{d\mathcal{I}_{sp}}{dV}(\omega, \Delta, \mathbf{B})\boldsymbol{\sigma}, \quad (24)$$

где  $\mathbb{1}$  - это единичная спиновая матрица,  $\boldsymbol{\sigma}$  - матрицы Паули, а  $\frac{d\mathcal{I}_0}{dV} = \frac{1}{2}Tr_{\sigma} \frac{d\mathcal{I}}{dV}$  и  $\frac{d\mathcal{I}_{sp}}{dV} = \frac{1}{2}Tr_{\sigma} \frac{d\mathcal{I}}{dV} \boldsymbol{\sigma}$  представляют усредненный по спинам и спин-зависящий вклады в проводимость. Варьируя параметры  $\Delta$  и  $\mathbf{B}$ , можно промоделировать различные типы магнитных состояний между щупом и примесью. Это может быть парамагнитное состояние ( $\Delta = 0$  и  $\mathbf{B} = 0$ ), парамагнитное состояние для примесных орбиталей ( $\Delta \neq 0$  и  $\mathbf{B} = 0$ ), а также ферромагнитные, антиферромагнитные и неколлинеарные конфигурации. Таким образом, предложенное выражение позволяет описать спиновую поляризацию проводимости даже в случае, когда намагниченность примеси очень мала или равна нулю.

Теперь перейдем к анализу результатов численного эксперимента по расчету проводимости системы Co/Pt(111) (рисунок 9). В режиме слабой гибридизации (рисунок 9a) спин-независящая и поперечные проводимости вблизи уровня Ферми обусловлены в основном коллективизированными состояниями  $yz$  и  $xz$  симметрии. Спектральная функция характеризуется пиком вблизи уровня Ферми. Модельная проводимость, рассчитанная с этими параметрами, наиболее точно соответствует экспериментальным данным, полученным Майером и др. [7].

В режиме сильной гибридизации (рисунок 9b) локализованные состояния симметрии  $3z^2 - r^2$  дают значительный вклад в результирующую проводимость, и система находится в смешанном состоянии. Интенсивность проводимости на уровне Ферми значительно подавляется и наблюдается псевдо-изоляционное состояние спектра  $d\mathcal{I}_0/dV$ . Таким образом, можно сделать важный вывод о том, что при помощи СТМ экспериментов возможно получать отклик и манипулировать отдельными  $3d$  состояниями атома кобальта, помещенного на поверхность платины.



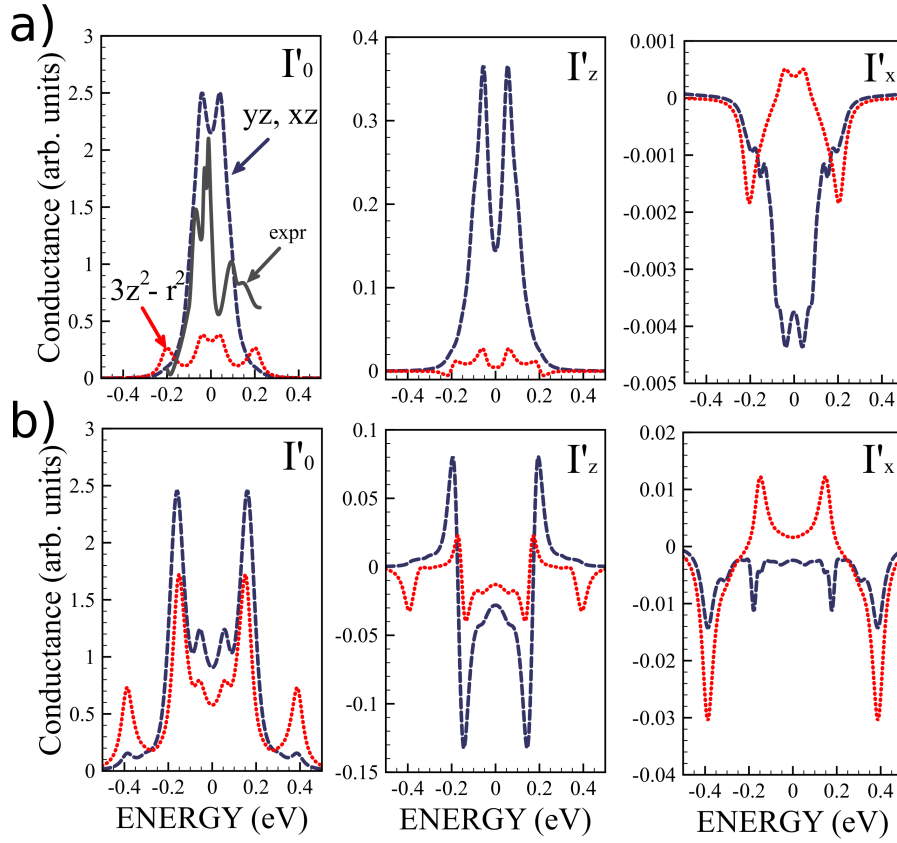


Рисунок 9 – Усреднённые по спину ( $\frac{dI_0}{dV}$ ) и спин-зависящие ( $\frac{dI_{sp}^z}{dV}$  и  $\frac{dI_{sp}^x}{dV}$ ) вклады в проводимость одиночного атома кобальта на поверхности Pt(111). Величина магнитного поля зафиксирована на значении  $B^z = 8.6$  Т. (а)  $V_{q3z^2-r^2} = 50$  мэВ и  $\Delta = 10$  мэВ. (б)  $V_{q3z^2-r^2} = 150$  мэВ и  $\Delta = 10$  мэВ. Синяя пунктирная и красная прерывистая линии соответствуют  $yz$  ( $xz$ ) и  $3z^2 - r^2$  орбиталям. Серая линия представляет экспериментальный спектр  $dI_{STM}/dV$ , взятый из работы [7].

Материалы этой главы опубликованы в [A6], [A13], [A14] и [A15].

В **Заключении** делается обзор основных полученных результатов, обсуждается их новизна и научная ценность, рассматривается личный вклад автора. Отдельный абзац содержит благодарности автора учителям и коллегам за неоценимую помощь в выполнении работы.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан первопринципный метод расчета анизотропных обменных взаимодействий в соединениях переходных металлов. Метод основан на теореме локальных сил, реализован в компьютерных кодах и позволяет вычислять такие параметры магнитного гамильтониана как магнитный вращающий момент на узле, компоненты вектора Дзялошинского-Мории, элементы тензора симметричного анизотропного обменного взаимодействия.

2. Предложен микроскопический метод расчета параметров магнитной модели с учетом эффектов гибридизации между состояниями металла и лигандов. Показано, что в случае близкой к 90 градусной связи металл-лиганд-металл магнитное взаимодействие в основном определяется ферромагнитным вкладом, обусловленным прямым перекрытием функций Ванье, описывающих магнитные моменты, на атоме лиганда. Получено универсальное выражение для обменного взаимодействия, позволяющее провести быструю оценку обменных интегралов, избегая при этом прямого интегрирования по волновым функциям. Все компоненты выражения могут быть рассчитаны при помощи стандартных первопринципных методов, таких как приближение локальной электронной плотности.
3. Разработан метод расчета обменных взаимодействий с учётом динамических кулоновских корреляций в металлических магнитных системах. Показано, что микроскопические механизмы, отвечающие за перенормировку электронного спектра, также приводят к перемасштабированию магнитных взаимодействий.
4. При помощи разработанных численных методов построены магнитные модели для антиферромагнетиков  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Микроскопический анализ рассчитанных параметров анизотропных взаимодействий позволил сделать вывод о том, что в гематите железа направление отклонения магнитного момента атома железа от антиферромагнитного порядка определяется его взаимодействиями с магнитными моментами атомов, принадлежащих третьей и четвертой координационным сферам. Выполненное моделирование состояния слабого ферромагнетизма позволило корректно воспроизвести симметрию и величину отклонения магнитного момента.
5. Выполнено первопринципное моделирование электронной и магнитной структуры низкоразмерных оксидов меди,  $\text{LiCu}_2\text{O}_2$  и  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . Показано, что эффекты гибридизации между состояниями меди и кислорода не только определяют дальнodelствующий характер обменных констант в системе, но и отвечают за подавление антиферромагнитного взаимодействия между ближайшими атомами меди.
6. На основе первопринципных расчетов построена модель коррелированного зонного изолятора для силицида железа. Решение модели при помощи различных численных методов теории динамического среднего поля позволило воспроизвести основные экспериментальные зависимости. Сделан вывод о том, что для корректного описания особенностей спектров электронных и магнитных возбуждений этой системы необходим учет динамических кулоновских корреляций. Для моделирования электронных и магнитных

свойств серии твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  создана расчетная схема, объединяющая теорию динамического среднего поля и теорию ферромагнетизма Стонера. Такая комбинация подходов позволила учесть влияние перенормировки электронного спектра вблизи уровня Ферми на магнетизм и правильно воспроизвести экспериментальную зависимость магнитного момента от концентрации раствора.

7. Предложена и решена реалистичная квантовая модель для системы, состоящей из отдельного атома кобальта на поверхности  $\text{Pt}(111)$ . Обнаружено, что вследствие различной гибридизации отдельных  $3d$  состояний кобальта с состояниями подложки наносистема характеризуется сильной орбитальной поляризацией спектров электронных и магнитных возбуждений. На основе результатов моделирования спин-зависящей проводимости атома кобальта предсказана возможность измерения отклика отдельных  $3d$  состояний атомов переходных металлов в рамках экспериментов по сканирующей туннельной микроскопии.

Эти основные результаты и выводы позволили сформулировать положения, выносимые на защиту.

**Перспективы дальнейшей разработки темы.** По мнению автора наиболее актуальным направлением дальнейших исследований по теме диссертации является разработка методов расчета магнитных взаимодействий для магнито-неупорядоченных фаз соединений переходных металлов. По построению современные первопринципные методы расчета обменных интегралов, основанные на теореме локальных сил, предполагают существования магнитного порядка в системе. Однако в настоящее время синтезировано большое количество низкоразмерных квантовых систем, в которых экспериментально не наблюдается перехода в магнито-упорядоченную фазу вплоть до очень низких температур. Также интерес представляет изучение магнитных взаимодействий в парамагнитной фазе, когда в системе ещё сохраняется ближний магнитный порядок.

Первые шаги по созданию теоретических подходов для расчета магнитных взаимодействий в парамагнитных фазах уже сделаны. В основном они связаны с теорией динамического среднего поля. Так, например, в работе [35] была выполнена оценка эффективного обменного взаимодействия в парамагнитной  $\gamma$ -фазе железа при помощи магнитной восприимчивости, зависящей от вектора  $\mathbf{q}$ . Еще более точную информацию о поведении магнитных взаимодействий в парамагнитной фазе можно получить, используя расширения теории DMFT, позволяющие учесть нелокальные кулоновские корреляции и нелокальные магнитные флуктуации [36]. Автор диссертационного исследования также принял участие в раз-

работке метода расчета анизотропных обменных взаимодействий нового поколения [A2], который не предполагает наличия магнитного порядка в системе и учитывает нелокальные спиновые и орбитальные возбуждения.

Ещё одним важным направлением исследований является развитие теоретических методов для описания сверхбыстрых магнитных возбуждений, происходящих в системе на ультракоротких временных интервалах. Получение такой информации стало возможным благодаря развитию экспериментальных методик, основанных на ультракоротких лазерных импульсах [37, 38], и к настоящему моменту времени накоплен уже большой массив экспериментальных данных. Развитие теоретических подходов для описания этих экспериментов требует выхода за рамки адиабатического приближения [39], в котором происходит разделение спиновой и электронной динамики в системе. Такие методы уже активно развиваются и в качестве примера можно привести результаты работы [40], где представлена теория магнитных взаимодействий для системы, находящейся в неравновесном состоянии.

Таким образом, можно сделать вывод, что диссертация не только выполнена в рамках одного из динамично развивающихся направлений современной физики конденсированного состояния, но и содержит важную методическую и практическую информацию для изучения магнитных свойств сложных материалов и искусственно синтезируемых наносистем.

#### **Список публикаций в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ**

- [A1] *Mazurenko, V. V.* Weak ferromagnetism in antiferromagnets:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> / V. V. Mazurenko, V. I. Anisimov // *Phys. Rev. B.* — 2005. — V. 71, № 184434. — P. 1–8.
- [A2] Correlated band theory of spin and orbital contributions to Dzyaloshinskii-Moriya interactions / M. I. Katsnelson, Y. O. Kvashnin, V. V. Mazurenko, A. I. Lichtenstein // *Phys. Rev. B.* — 2010. — V. 82, № 100403. — P. 1–4.
- [A3] *Solovyev, I. V.* Magnetic structure of hexagonal YMnO<sub>3</sub> and LuMnO<sub>3</sub> from a microscopic point of view / I. V. Solovyev, M. V. Valentyuk, V. V. Mazurenko // *Phys. Rev. B.* — 2012. — V. 86, № 054407. — P. 1–10.
- [A4] Wannier functions and exchange integrals: The example of LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / V. V. Mazurenko, S. L. Skornyakov, A. V. Kozhevnikov et al. // *Phys. Rev. B.* — 2007. — V. 75, № 224408. — P. 1–7.

- [A5] *Mazurenko, V. V.* Electronic structure and exchange interactions of  $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$  / V. V. Mazurenko, F. Mila, V. I. Anisimov // *Phys. Rev. B.* — 2006. — V. 73, № 014418. — P. 1–6.
- [A6] Correlation effects in insulating surface nanostructures / V. V. Mazurenko, S. N. Isakov, A. N. Rudenko et al. // *Phys. Rev. B.* — 2013. — V. 88, № 085112. — P. 1–9.
- [A7] Nature of insulating state in  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  above charge-ordering transition: A cluster dynamical mean-field study / V. V. Mazurenko, A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson et al. // *Phys. Rev. B.* — 2002. — V. 66, № 081104. — P. 1–4.
- [A8] First-principles investigation of symmetric and antisymmetric exchange interactions of  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  / V. V. Mazurenko, S. L. Skornyakov, V. I. Anisimov, F. Mila // *Phys. Rev. B.* — 2008. — V. 78, № 195110. — P. 1–9.
- [A9] Barium vanadium silicate  $\text{BaVSi}_2\text{O}_7$ : A  $t_{2g}$  counterpart of the Han purple compound / A. Vasiliev, O. Volkova, E. Zvereva et al. // *Phys. Rev. B.* — 2013. — V. 87, № 134412. — P. 1–8.
- [A10] First-Order Transition between a Small Gap Semiconductor and a Ferromagnetic Metal in the Isoelectronic Alloy  $\text{FeSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  / V. I. Anisimov, R. Hlubina, M. A. Korotin et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2002. — V. 89, № 257203. — P. 1–4.
- [A11] Metal-insulator transitions and magnetism in correlated band insulators:  $\text{FeSi}$  and  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  / V. V. Mazurenko, A. O. Shorikov, A. V. Lukoyanov et al. // *Phys. Rev. B.* — 2010. — V. 81, № 125131. — P. 1–10.
- [A12] The semiconductor-to-ferromagnetic-metal transition in  $\text{FeSb}_2$  / A. V. Lukoyanov, V. V. Mazurenko, V. I. Anisimov et al. // *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems.* — 2006. — V. 53, № 2. — P. 205–207.
- [A13] Weak ferromagnetism in Mn nanochains on the CuN surface / A. N. Rudenko, V. V. Mazurenko, V. I. Anisimov, A. I. Lichtenstein // *Phys. Rev. B.* — 2009. — V. 79, № 144418. — P. 1–9.
- [A14] Renormalized spectral function for Co adatom on the Pt(111) surface / V. V. Mazurenko, S. N. Isakov, A. N. Rudenko et al. // *Phys. Rev. B.* — 2010. — V. 82, № 193403. — P. 1–4.

- [A15] Orbital-selective conductance of Co adatom on the Pt(111) surface / V. V. Mazurenko, S. N. Isakov, M. V. Valentyuk et al. // *Phys. Rev. B.* — 2011. — V. 84, № 193407. — P. 1–5.

#### Цитированная литература

- [1] *Heisenberg, W.* Zur Theorie des Ferromagnetismus / W. Heisenberg // *Zeitschrift für Physik.* — 1928. — V. 49, № 9-10. — P. 619–636.
- [2] *Stoner, E. C.* Collective Electron Ferromagnetism / E. C. Stoner // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences.* — 1938. — V. 165, № 922. — P. 372–414.
- [3] *Dagotto, E.* Surprises on the Way from One- to Two-Dimensional Quantum Magnets: The Ladder Materials / E. Dagotto, T. M. Rice // *Science.* — 1996. — V. 271, № 5249. — P. 618–623.
- [4] Magnetic Superstructure in the Two-Dimensional Quantum Antiferromagnet  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  / K. Kodama, M. Takigawa, M. Horvatic et al. // *Science.* — 2002. — V. 298, № 5592. — P. 395–399.
- [5] Skyrmion Lattice in a Chiral Magnet / S. Mhlbauer, B. Binz, F. Jonietz et al. // *Science.* — 2009. — V. 323, № 5916. — P. 915–919.
- [6] *Wiesendanger, R.* Spin mapping at the nanoscale and atomic scale / R. Wiesendanger // *Rev. Mod. Phys.* — 2009. — V. 81. — P. 1495–1550.
- [7] Revealing Magnetic Interactions from Single-Atom Magnetization Curves / F. Meier, L. Zhou, J. Wiebe, R. Wiesendanger // *Science.* — 2008. — V. 320, № 5872. — P. 82–86.
- [8] *Methfessel, M.* Bond analysis of heats of formation: application to some group VIII and IB hydrides / M. Methfessel, J. Kubler // *Journal of Physics F: Metal Physics.* — 1982. — V. 12, № 1. — P. 141–161.
- [9] Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys / A. Liechtenstein, M. Katsnelson, V. Antropov, V. Gubanov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* — 1987. — V. 67, № 1. — P. 65 – 74.
- [10] *Hubbard, J.* Electron Correlations in Narrow Energy Bands / J. Hubbard // *Proc. Roy. Soc. A.* — 1963. — V. 276, № 1365. — P. 238–257.
- [11] *Wannier, G. H.* The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals / G. H. Wannier // *Phys. Rev.* — 1937. — V. 52. — P. 191–197.
- [12] *Katsnelson, M. I.* First-principles calculations of magnetic interactions in correlated systems / M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein // *Phys. Rev. B.* — 2000. — V. 61. — P. 8906–8912.
- [13] Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions / A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, M. J. Rozenberg // *Rev. Mod. Phys.* — 1996. — V. 68. — P. 13–125.
- [14] *Smith, T. T.* The Magnetic Properties of Hematite / T. T. Smith // *Phys. Rev.* — 1916. — V. 8. — P. 721–737.

- [15] *Samuelsen, E. J.* Inelastic neutron scattering investigation of spin waves and magnetic interactions in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / E. J. Samuelsen, G. Shirane // *physica status solidi (b)*. — 1970. — V. 42, № 1. — P. 241–256.
- [16] *Moriya, T.* Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism / T. Moriya // *Phys. Rev.* — 1960. — V. 120. — P. 91–98.
- [17] *Sandratskii, L. M.* Band theory for electronic and magnetic properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / L. M. Sandratskii, M. Uhl, J. Kubler // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1996. — V. 8, № 8. — P. 983–989.
- [18] *Flanders, P. J.* Magnetic properties of hematite single crystals / P. J. Flanders, J. P. Remeika // *Philosophical Magazine*. — 1965. — V. 11, № 114. — P. 1271–1288.
- [19] Anisotropic spin Hamiltonians due to spin-orbit and Coulomb exchange interactions / T. Yildirim, A. B. Harris, A. Aharony, O. Entin-Wohlman // *Phys. Rev. B*. — 1995. — V. 52. — P. 10239–10267.
- [20] Antisymmetric exchange and its influence on the magnetic structure and conductivity of La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> / T. Thio, T. R. Thurston, N. W. Preyer et al. // *Phys. Rev. B*. — 1988. — V. 38. — P. 905–908.
- [21] *Coffey, D.* Effective spin Hamiltonian for the CuO planes in La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> and metamagnetism / D. Coffey, K. S. Bedell, S. A. Trugman // *Phys. Rev. B*. — 1990. — V. 42. — P. 6509–6514.
- [22] NMR and local-density-approximation evidence for spiral magnetic order in the chain cuprate LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / A. A. Gippius, E. N. Morozova, A. S. Moskvina et al. // *Phys. Rev. B*. — 2004. — V. 70, № 020406. — P. 1–4.
- [23] Spin waves and magnetic interactions in LiCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / T. Masuda, A. Zheludev, B. Roessli et al. // *Phys. Rev. B*. — 2005. — V. 72, № 014405. — P. 1–7.
- [24] Magnetization Plateaus in the Two-Dimensional Spin System SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> / H. Kageyama, K. Yoshimura, R. Stern et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — V. 82. — P. 3168–3171.
- [25] *Shastry, B. S.* Exact ground state of a quantum mechanical antiferromagnet / B. S. Shastry, B. Sutherland // *Physica B+C*. — 1981. — V. 108, № 1-3. — P. 1069 – 1070.
- [26] *Miyahara, S.* Theory of the orthogonal dimer Heisenberg spin model for SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> / S. Miyahara, K. Ueda // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2003. — V. 15, № 9. — P. R327–R366.
- [27] Paramagnetic Excited State of FeSi / V. Jaccarino, G. K. Wertheim, J. H. Wernick et al. // *Phys. Rev.* — 1967. — V. 160. — P. 476–482.
- [28] Spin gap and antiferromagnetic correlations in the Kondo insulator CeNiSn / T. E. Mason, G. Aeppli, A. P. Ramirez et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 1992. — V. 69. — P. 490–493.
- [29] *Mattheiss, L. F.* Band structure and semiconducting properties of FeSi / L. F. Mattheiss, D. R. Hamann // *Phys. Rev. B*. — 1993. — V. 47. — P. 13114–13119.
- [30] *Kuneš, J.* Temperature-dependent correlations in covalent insulators: Dynamical mean-field approximation / J. Kuneš, V. I. Anisimov // *Phys. Rev. B*. — 2008. — V. 78, № 033109. — P. 1–4.
- [31] Evidence for Itineracy in the Anticipated Kondo Insulator FeSi: A Quantitative Determination of the Band Renormalization / M. Klein, D. Zur, D. Menzel et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — V.

101, № 046406. — P. 1–4.

- [32] Half-metallic character and electronic properties of inverse magnetoresistant  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  alloys / J. Guevara, V. Vildosola, J. Milano, A. M. Llois // *Phys. Rev. B.* — 2004. — V. 69, № 184422. — P. 1–6.
- [33] Beille, J. Long period helimagnetism in the cubic {B20}  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$  and  $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Si}$  alloys / J. Beille, J. Voiron, M. Roth // *Solid State Communications.* — 1983. — V. 47, № 5. — P. 399 – 402.
- [34] Strength and directionality of surface Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida interaction mapped on the atomic scale / L. Zhou, J. Wiebe, S. Lounis et al. // *Nature Physics.* — 2010. — V. 6. — P. 187–191.
- [35] Magnetic fluctuations and effective magnetic moments in  $\gamma$ -iron due to electronic structure peculiarities / P. A. Igoshev, A. V. Efremov, A. I. Poteryaev et al. // *Phys. Rev. B.* — 2013. — V. 88, № 155120. — P. 1–9.
- [36] Rubtsov, A. Dual boson approach to collective excitations in correlated fermionic systems / A. Rubtsov, M. Katsnelson, A. Lichtenstein // *Annals of Physics.* — 2012. — V. 327, № 5. — P. 1320 – 1335.
- [37] Nonequilibrium Magnetization Dynamics of Nickel / J. Hohlfeld, E. Matthias, R. Knorren, K. H. Bennemann // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — V. 78. — P. 4861–4864.
- [38] Ultrafast Spin Dynamics of Ferromagnetic Thin Films Observed by fs Spin-Resolved Two-Photon Photoemission / A. Scholl, L. Baumgarten, R. Jacquemin, W. Eberhardt // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — V. 79. — P. 5146–5149.
- [39] Spin dynamics in magnets: Equation of motion and finite temperature effects / V. P. Antropov, M. I. Katsnelson, B. N. Harmon et al. // *Phys. Rev. B.* — 1996. — V. 54. — P. 1019–1035.
- [40] Non-equilibrium magnetic interactions in strongly correlated systems / A. Secchi, S. Brener, A. Lichtenstein, M. Katsnelson // *Annals of Physics.* — 2013. — V. 333. — P. 221 – 271.

Подписано в печать 18.06.14. Формат 60 × 90 1/16.

Тираж 100 экз. Заказ

Отпечатано в ризографии НИЧ УрФУ

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19